

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039781 A1(51) 国際特許分類⁷: C07D 213/53, 213/06, 213/30, 213/26,
213/22, C09K 11/06, H05B 33/14 // C07D 409/14, 401/04,
401/14, 405/14, 413/14, 409/14, 413/04, 417/04工業株式会社 総合研究所内 Kanagawa (JP). 堀 容嗣
(HORI,Yoji) [JP/JP]; 〒254-0073 神奈川県 平塚市 西
八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合
研究所内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013317

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 17 日 (17.10.2003)

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI,Norio); 〒103-0027 東京都
中央区 日本橋三丁目 1 5 番 2 号 高愛ビル 9 階 Tokyo
(JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

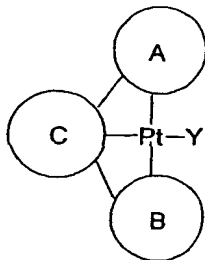
(30) 優先権データ:
特願2002-320455 2002 年 11 月 1 日 (01.11.2002) JP
特願2003-057603 2003 年 3 月 4 日 (04.03.2003) JP
特願2003-083035 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) JP(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 高砂
香料工業株式会社 (TAKASAGO INTERNATIONAL
CORPORATION) [JP/JP]; 〒144-8721 東京都 大田区
蒲田五丁目 3 7 番 1 号 Tokyo (JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 央徳
(ITO,Hisanori) [JP/JP]; 〒254-0073 神奈川県 平
塚市 西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株
式会社 総合研究所内 Kanagawa (JP). 中山 裕治
(NAKAYAMA,Yuji) [JP/JP]; 〒254-0073 神奈川県
平塚市 西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業
株式会社 総合研究所内 Kanagawa (JP). 松嶋 義正
(MATSUSHIMA,Yoshimasa) [JP/JP]; 〒254-0073 神
奈川県 平塚市 西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PLATINUM COMPLEXES

(54) 発明の名称: 白金錯体



(57) Abstract: The invention aims at providing platinum complexes useful as materials for light emitting devices and extremely excellent in heat stability, light emission efficiency, and a process for effective preparation thereof. The invention relates to platinum complexes represented by the general formula [1]: [1] wherein any two of A, B and C are each independently an optionally substituted nitrogenous aromatic heterocyclic group and the other is optionally substituted aryl or optionally substituted heteroaryl; and Y is halogeno or an optionally substituted aryl or heteroaryl group which is bonded either directly or through oxygen (-O-) or sulfur (-S-) (with the proviso that when the adjacent two rings are nitrogenous aromatic heterocyclic groups, the cases wherein Y is chloro are excepted, while when the nonadjacent two rings are nitrogenous aromatic heterocyclic groups, the cases wherein Y is not halogeno are excepted).

[続葉有]

WO 2004/039781 A1

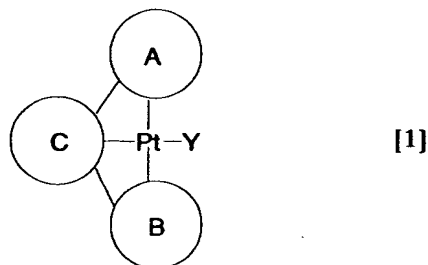
BEST AVAILABLE COPY



(57) 要約:

本発明は、例えば発光素子用材料等として有用な、熱安定性、発光特性及び発光効率が極めて良好な白金錯体とその効果的な製造法を提供することを目的とする。

本発明は、下記一般式 [1]



[式中、環 A、環 B、環 C は、何れか 2 つは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、残りは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、Y は、ハロゲン原子を示すか、或いは、直接又は酸素原子 (- O -) 若しくは硫黄原子 (- S -) を介して結合している、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示す (但し、隣接する二つの環が含窒素芳香族複素環基の場合は、Y が塩素原子である場合を除き、隣接していない二つの環が含窒素芳香族複素環基の場合は、Y がハロゲン原子以外の基である場合を除く。) 。]

で表される白金錯体に関する。

明 細 書

白金錯体

技術分野

本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光出来る発光素子用材料として有用な新規白金錯体に関する。本発明の白金錯体は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用出来る新規発光材料として有用である。

背景技術

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光素子（以下、有機EL素子という。）は、低電圧で高輝度の発光を得ることが出来る為、有望な表示素子として注目されており、例えば有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する発光素子が知られている。この発光素子は蛍光材料であるトリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム錯体（以下、Alqとする）を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料（例えばアミン化合物など）と積層させることにより、従来の単層型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

そして、このような有機EL素子を、近年、マルチカラーディスプレイへと適用する動きが盛んに検討されているが、高機能なマルチカラーディスプレイを開発する為には、光の三原色である赤色、緑色及び青色のそれぞれ各色の発光素子の特性及びその効率を向上させる必要がある。

発光素子特性向上の手段として、有機EL素子発光層に蛍光材料の他にリン光材料を利用することも提案されている。一般にリン光の発光過程は、基底状態から励起状態に分子が励起され、続いて一重項励起状態から三重項励起状態へ項間交差と呼ばれる無放射遷移が起こる過程である。リン光は三重項状態から基底状態のルミネッセンスを示す。有機リン光物質の一重項状態と三重項状態とを利用すれば、高い発光効率が達成されると予想される。このことは有機EL素子の長寿命化にも寄与するものと考えられる。

このような燐光発光材料を用いた有機EL素子としては、オルトメタル化イリジウム錯体であるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)からのリン光を利用した緑色発光素子が報告されている(*Applied Physics Letters*, 75, 4 (1999))。

また、オルトメタル化白金錯体である(2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-2, 1H, 2, 3H-ポルフィリナト-N, N, N, N)白金($\text{Pt}(\text{OEP})$)も報告されている(USP6,303,238; M. A. Baldo et al., *Nature*, 395 (1998) 151-154.)。この白金錯体は外部量子効率において4%という高い値を示す赤色燐光発光物質であるが、更により効率のよい燐光発光物質が求められていた。

更に、白金錯体を用いた発光素子に着目してみると、ビス(2-フェニルピリジン)白金錯体 $\text{Pt}(\text{ppy})_2$ やその類縁体が報告されている。

白金錯体としては、この他に(6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N)塩化白金(II)やその誘導体が報告されている(E. C. Constable et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 443-449; Tsz-Chun Cheung et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 1645-1651; Yurngdong Jahng et al., *Inorganica Chimica Acta*, 267 (1998) 265-270; Siu-Wai Lai et al., *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 4046-4055)。この白金錯体は、紫外吸収現象や蛍光発光現象を示すことが報告されている。この性質を利用して、ポリエチレングリコールに該白金錯体を担持させた物質を、生体でのタンパク質解析へ利用する研究が報告されている(Chi-Ming Che et al., *Chem. Commun.* 2002, 2556-2557)。しかしながら、該白金錯体を有機EL素子等の発光素子に応用することについては、これまで何れの文献にも報告されていない。単に、紫外吸収現象や蛍光発光現象を有していると言うだけでは、これが有機EL素子等に使用し得るということにはならず、また、たとえ有機EL素子に使用し得たとしても、現在一般に使用されている有機EL素子以上のものとなるかどうかについては、容易には予測がつかないからであろう。

また、発光についての記載はないが白金錯体の合成例として、1, 3-ジ(2-ピリジル)フェニル白金クロライド・2水和物が合成された報告がある(*Orga*

nometallics 1999, 18, 3337-3341)。

更に、特開2002-175884号公報には、外部量子効率等のデータは記載されていないが、発光素子用金属配位化合物として、窒素原子を含む環状基と炭素原子を含む環状基がそれぞれ2つずつ配位した白金錯体が開示されている。

ここに具体的に開示されている白金錯体には、4つの環状基が全て独立してそれぞれ白金に配位しているもの、4つの環状基の内2つだけが結合した状態でそれぞれが白金に配位しているもの、4つの環状基がそれぞれ2つずつ結合した状態でそれぞれが白金に配位しているものの3通りがあるが、環状基が3つ乃至4つ結合した状態でそれぞれが白金に配位している錯体は開示がない。

一方、上記(6-フェニル-2, 2'-ビビリジナト-C, N, N)塩化白金(II)(以下、[PtL(Cl)]錯体と略す。)やその誘導体の、上記した文献に記載されている製造法は、何れも白金源として K_2PtCl_4 を用い、アセトニトリル/水溶媒中で反応を行う方法であるが、無置換の[PtL(Cl)]錯体や、フェニル基、ビリジル基の置換基が炭化水素基の場合は、そこそこの収率が得られるが、それ以外のものは必ずしも満足し得る収率が得られていない。

近年、フィルター用染料、色変換フィルター、写真感光材料染料、増感色素、バルブ染色用染料、レーザー色素、医療診断用蛍光薬剤、有機発光素子用材料等に蛍光を有する物質が種々用いられ、その需要が高まっており、新たな発光材料の開発が望まれている。

有機発光素子において、高輝度発光を実現しているものは、有機物質を真空蒸着によって積層している素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面積化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。しかしながら、従来の塗布方式で作製した素子では特に発光効率の点において蒸着方式で作製した素子に劣っており、このような点からも新規発光材料の開発が望まれている。

以上のように、次世代表示素子の実用化に向けて種々の検討が盛んに行われており、その中でも燐光発光材料を用いた有機EL素子は素子の特性向上といった観点から特に脚光を浴びているが、その研究はまだ緒に就いたばかりであり、素子の発光特性、発光効率、色純度及び構造の最適化など課題は多い。これらの課題を解決するために、新規な燐光発光材料の開発、更には、その材料の効率的な

製造法の開発が望まれている現状にある。

発明の開示

本発明は上記した如き現状に鑑みなされたものであり、例えば発光素子用材料等として有用な、熱安定性、発光特性及び発光効率が極めて良好な白金錯体とその効果的な製造法を提供することを目的とする。

図面の簡単な説明

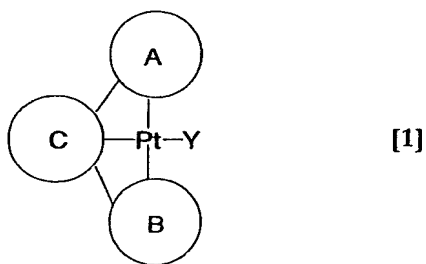
第1図は、本発明の白金錯体を用いた有機EL素子の構成例を示す図である。

第1図中の符号の説明を以下に記す。

- (a) 第2電極（金属電極、陰極）
- (b) 電子輸送層
- (c) 正孔ブロック層
- (d) 発光層（ホスト材料とドープ材料）
- (e) 正孔輸送層
- (f) 第1電極（透明電極、陽極）
- (g) ガラス基板

発明を実施するための最良の形態

本発明は、下記一般式〔1〕

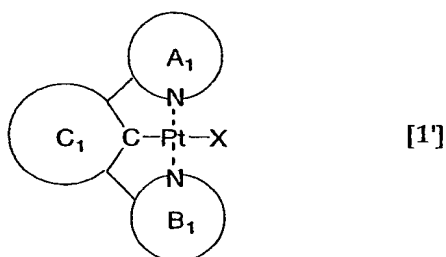


〔式中、環A、環B、環Cは、何れか2つは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい、窒素原子で白金原子に配位する含窒素芳香族複素環基を示し、残りは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロ

アリール基を示し、Yは、ハロゲン原子を示すか、或いは、直接又は酸素原子（-O-）若しくは硫黄原子（-S-）を介して結合している、置換基を有しているもよいアリール基又は置換基を有しているもよいヘテロアリール基を示す（但し、隣接する二つの環が含窒素芳香族複素環基の場合は、Yが塩素原子である場合を除き、隣接していない二つの環が含窒素芳香族複素環基の場合は、Yがハロゲン原子以外の基である場合を除く。）。

で表される白金錯体に関する。

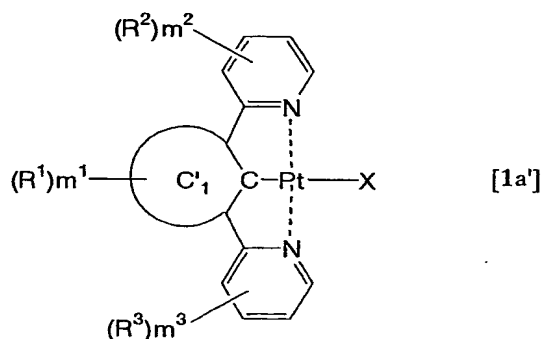
上記一般式〔1〕で表される白金錯体の好ましい例としては、例えば、下記一般式〔1'〕



（式中、環A₁及び環B₁は、それぞれ独立して、置換基を有しているもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環C₁は置換基を有しているもよいアリール基又は置換基を有しているもよいヘテロアリール基を示す。Xはハロゲン原子を示す。）

で表される白金錯体が挙げられる。

一般式〔1'〕で表される白金錯体の好ましい例としては、例えば、下記一般式〔1a'〕

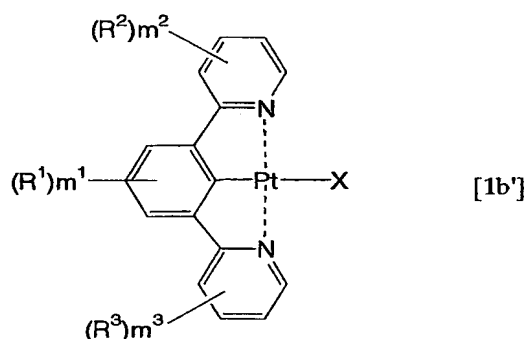


（式中、環C'₁は、アリール基又はヘテロアリール基を示す。R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル

基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、置換シリル基又は重合性基を示す。また、複数の R^1 同士、複数の R^2 同士又は／及び複数の R^3 同士が一緒になって、それらが結合しているピリジン環又は環 C と縮合環を形成していてもよい。X はハロゲン原子を示す。 m^1 、 m^2 及び m^3 は、それぞれ置換基 R^1 、 R^2 及び R^3 の数を示し、 m^1 は 0 ～ 3 の整数を示し、 m^2 及び m^3 は 0 ～ 4 の整数を示す。また、 m^1 、 m^2 、 m^3 が 2 以上の整数の場合、複数の R^1 、複数の R^2 及び複数の R^3 はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい。)

で表される白金錯体が挙げられる。

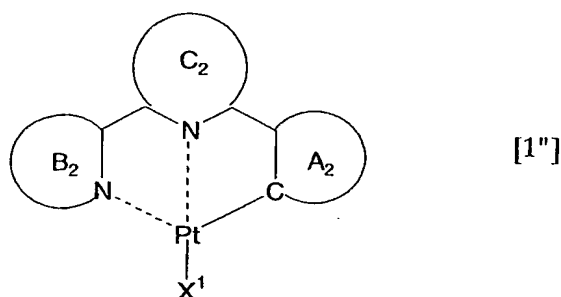
一般式 [1'] で表される白金錯体のより好ましい例としては、例えば、下記一般式 [1b']



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、X、 m^1 、 m^2 及び m^3 は前記と同じ意味を表す。)

で表される白金錯体が挙げられる。

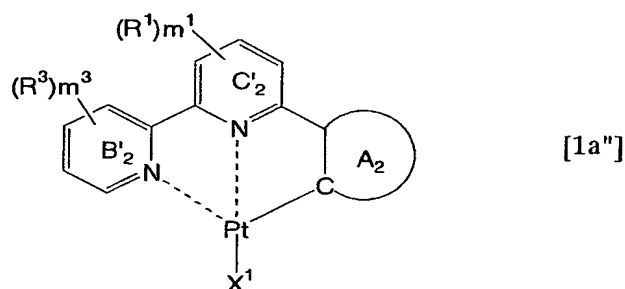
上記一般式 [1] で表される白金錯体の他の好ましい例としては、例えば、下記一般式 [1'']



(式中、環 B_2 及び環 C_2 は、夫々独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環 A_2 は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示す。また、環 B_2 と環 C_2 、環 C_2 と環 A_2 、又は環 B_2 と環 C_2 と環 A_2 とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 X^1 はフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。)

で表される白金錯体が挙げられる。

一般式 [1''] で表される白金錯体の好ましい例としては、例えば、下記一般式 [1a'']

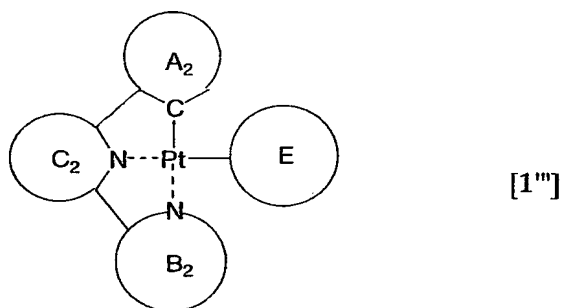


(式中、環 A_2 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、 R^1 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコシカルボニルアミノ基、アリールオシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、

ヒドロキシム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、置換シリル基又は重合性基を示す。また、複数の R^1 同士又は／及び複数の R^3 同士が一緒になってそれらが結合しているピリジン環と縮合環を形成していてもよい。また、環 B'_2 と環 C'_2 、環 C'_2 と環 A_2 、又は環 B'_2 と環 C'_2 と環 A_2 とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 m^1 及び m^3 は、それぞれ置換基 R^1 及び R^3 の数を示し、 m^1 は 0 ～ 3 の整数を示し、 m^3 は 0 ～ 4 の整数を示す。また、 m^1 、 m^3 が 2 以上の整数の場合、複数の R^1 、複数の R^3 はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよく、 X^1 は前記と同じ。))

で表される白金錯体が挙げられる。

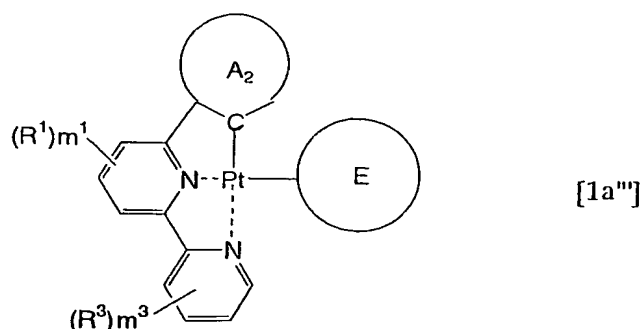
上記一般式 [1] で表される白金錯体の更なる好ましい例としては、例えば、下記一般式 [1''']



(式中、環 B_2 及び環 C_2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環 A_2 及び環 E は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環 A_2 と環 C_2 、環 C_2 と環 B_2 、又は環 A_2 と環 C_2 と環 B_2 とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。また、環 A_2 、環 B_2 、環 C_2 又は／及び環 E が置換基を有する場合、該置換基が、金属を配位又は結合し得る置換基であれば、該置換基中の配位又は結合可能な原子で金属原子を配位又は結合していてもよい。))

で表される白金錯体が挙げられる。

一般式 [1'''] で表される白金錯体の好ましい例としては、例えば、下記一般式 [1 a''']

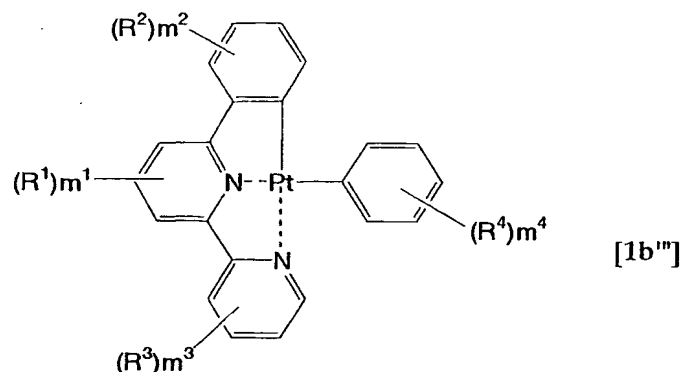


(式中、環 A_2 及び環 E は前記と同じ。 R^1 及び R^3 は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、置換シリル基又は重合性基を示す。また、 R^1 と R^3 とが一緒になって、それらが結合している 2 つのピリジン環と縮合環を形成していてもよく、 R^1 と環 A_2 、 R^1 と R^3 と環 A_2 とが一緒になって縮合環を形成していてもよい。 m^1 及び m^3 は、それぞれ置換基 R^1 及び R^3 の数を示し、 m^1 は 0 ～ 3 の整数を示し、 m^3 は 0 ～ 4 の整数を示す。また、 m^1 、 m^3 が 2 以上の整数の場合、複数の R^1 、複数の R^3 はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよく、また、複数の R^1 同士又は / 及び複数の R^3 同士が一緒になってそれらが結合しているピリジン環と縮合環を形成していてもよい。更に、 R^1 、 R^3 、環 A_2 又は / 及び環 E における置換基が、金属を配位し得る、又は金属と結合し得る置換基である場合には、該置換基中の配位可能な、又は結合可能な原子で金属原子を配位又は結合していてもよい。)

で表される白金錯体が挙げられる。

一般式 [1'''] で表される白金錯体のより好ましい例としては、例えば、下記

一般式 [1 b''']



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキシサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、置換シリル基又は重合性基を示す。また、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 、又は／及び R^1 と R^2 と R^3 とが一緒になって、それらが結合している2つのピリジン環、或いはピリジン環及びベンゼン環と縮合環を形成していてもよい。 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 は、それぞれ置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の数を示し、 m^1 は0～3の整数を、 m^2 及び m^3 は0～4の整数を、また、 m^4 は0～5の整数をそれぞれ示す。また、 m^1 、 m^2 、 m^3 、 m^4 が2以上の整数の場合、複数の R^1 、複数の R^2 、複数の R^3 及び複数の R^4 はそれぞれ互いに同じであっても異なっているもよく、また、 R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士又は／及び R^4 同士が一緒になって、それらが結合しているピリジン環又はベンゼン環と縮合環を形成していてもよい。更に、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は／及び R^4 が金属を配位し得る、又は金属と結合し得る置換基である場合には、該置換基中の配位可能な、又は結合可能な原子で金属原

子を配位又は結合していてもよい。)

で表される白金錯体が挙げられる。

本発明の上記一般式〔1〕で表される白金錯体は、環A、環B及び環Cからなる三座配位子と、ハロゲン原子、或いは直接又は酸素原子(—O—)若しくは硫黄原子(—S—)を介して結合している、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基とからなる白金錯体化合物である(但し、隣接する二つの環が含窒素芳香族複素環基の場合は、Yが塩素原子である場合を除き、隣接していない二つの環が含窒素芳香族複素環基の場合は、Yがハロゲン原子以外の基である場合を除く。))。

ここで、環A、環B、環Cの何れか2つは、窒素原子で白金原子に配位する環であり、残りの1つは、炭素原子で白金原子に結合する環基である。

これらの環は、それぞれ単環でも多環でも或いは縮合環でもよく、また、環Aと環C又は環Cと環Bが縮合環を形成していても、環Aと環Cと環Bとが縮合環を形成していてもよい。

当該白金錯体は、オルソメタル化白金錯体である。

なお、オルソメタル化錯体(Orthometalated Complexes)とは、例えば、山本明夫著、「有機金属化学—基礎と応用—」、第150～232頁、裳華房社、1982年発行や、エイチ、ヤーシン著、「配位化合物の光化学及び光物理学」(H.Yersin著、「Photochemistry and Photophysics of coordination Compounds」)、第71～77頁、第135～146頁、スプリンガー・ベラグ(Springer-Verlag)社、1987年発行などに記載されている化合物群の総称である。

上記一般式〔1〕において、環A、環B及び環Cで示される置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基、一般式〔1'〕において、環A₁及び環B₁で示される置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基、及び一般式〔1''〕及び〔1'''〕において、環B₂及び環C₂で示される置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基としては、夫々独立して、含窒素芳香族複素環基、置換含窒素芳香族複素環基が挙げられる。

含窒素芳香族複素環基は、例えば、炭素数2～15で、少なくとも1個の窒素原子を異種原子として有する複素環基であり、更に1個～3個の例えば窒素原子、

酸素原子、硫黄原子等の異種原子を有してもよい。また、前記含窒素芳香族複素環基は、5～8員、好ましくは5又は6員の単環の含窒素芳香族複素環基、多環又は縮合環の含窒素芳香族複素環基である。

含窒素芳香族複素環の具体例としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、キナゾール環、ナフチリジン環、シンノリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環等が挙げられる。

置換含窒素芳香族複素環基としては、上記含窒素芳香族複素環基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された含窒素芳香族複素環が挙げられる。置換基としては、炭化水素基、置換炭化水素基、脂肪族複素環基、置換脂肪族複素環基、芳香族複素環基、置換芳香族複素環基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、置換アラルキルオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、置換ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、ハロゲン原子、アルキレンジオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、ヒドラジノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキサム酸基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、置換スルファモイル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィノ基、スルフィニル基、ウレイド基、置換ウレイド基、メルカプト基、リン酸アミド基、置換シリル基、重合性基等が挙げられる。

炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

アルキル基としては、直鎖状でも、分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～15、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルブチル基、

3-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-メチルペンタン-3-イル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アルケニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2~15、好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~6のアルケニル基が挙げられ、具体的にはエテニル基、プロベニル基、1-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

アルキニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2~15、好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~6のアルキニル基が挙げられ、具体的にはエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。

アリール基としては、例えば炭素数6~14のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、前記アルキル基の少なくとも1個の水素原子が前記アリール基で置換された基が挙げられ、例えば炭素数7~12のアラルキル基が好ましく、具体的にはベンジル基、2-フェネチル基、1-フェニルプロピル基、3-ナフチルプロピル基等が挙げられる。

脂肪族複素環基としては、例えば、炭素数2~14で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1~3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる、5~8員、好ましくは5又は6員の単環の脂肪族複素環基、多環又は縮合環の脂肪族複素環基が挙げられる。脂肪族複素環基の具体例としては、例えば、ピロリジル-2-オン基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

芳香族複素環基としては、例えば、炭素数2~15で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1~3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5~8員、好ましくは5又は6員の単環式ヘテロアリール基、多環式又は縮合環式のヘテロアリール基が挙げられ、具体的にはフリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラゾリル基、イ

ミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フタラジル基、キナゾリル基、ナフチリジル基、シンノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、2-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、2-メチルブトキシ基、3-メチルブトキシ基、2, 2-ジメチルプロピルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ基、5-メチルペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としては、例えば炭素数 6 ～ 14 のアリールオキシ基が挙げられ、具体的にはフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基等が挙げられる。

アラルキルオキシ基としては、例えば炭素数 7 ～ 12 のアラルキルオキシ基が挙げられ、具体的にはベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、1-フェニルプロポキシ基、2-フェニルプロポキシ基、3-フェニルプロポキシ基、1-フェニルブトキシ基、2-フェニルブトキシ基、3-フェニルブトキシ基、4-フェニルブトキシ基、1-フェニルペンチルオキシ基、2-フェニルペンチルオキシ基、3-フェニルペンチルオキシ基、4-フェニルペンチルオキシ基、5-フェニルペンチルオキシ基、1-フェニルヘキシルオキシ基、2-フェニルヘキシルオキシ基、3-フェニルヘキシルオキシ基、4-フェニルヘキシルオキシ基、5-フェニルヘキシルオキシ基、6-フェニルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

ヘテロアリールオキシ基としては、例えば、異種原子として少なくとも 1 個、好ましくは 1 ～ 3 個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、炭素数 2 ～ 14 のヘテロアリールオキシ基が挙げられ、具体的には、2-ピリジルオキシ基、2-ピラジルオキシ基、2-ピリミジルオキシ基、2-キノリルオキシ基等が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数 2 ～ 19 のアルコキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、2-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、ラウリルオキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基としては、例えば炭素数 7 ～ 20 のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば炭素数 8 ～ 15 のアラルキルオキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル等が挙げられる。

アシル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば、脂肪酸カルボン酸、芳香族カルボン酸等のカルボン酸由来の炭素数 1 ～ 18 のアシル基が挙げられ、具体的にはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ピバロイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、カルボン酸由来の例えば炭素数 2 ～ 18 のアシルオキシ基が挙げられ、具体的にはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

アルキルチオ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数 1 ～ 6 のアルキルチオ基が挙げられ、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、2-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、2-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。

アリールチオ基としては、例えば炭素数 6 ～ 14 のアリールチオ基が挙げられ、具体的にはフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

アラルキルチオ基としては、例えば炭素数 7 ～ 12 のアラルキルチオ基が挙げられ、具体的にはベンジルチオ基、2-フェネチルチオ基等が挙げられる。

ヘテロアリールチオ基としては、例えば、異種原子として少なくとも 1 個、好ましくは 1 ～ 3 個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、炭素数 2 ～ 14 のヘテロアリールチオ基が挙げられ、具体的には、例えば 4-ピリジルチオ基、2-ベンズイミダゾリルチオ基、2-ベンズオキサゾリルチオ基、2-ベンズチアゾリルチオ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

アルキレンジオキシ基としては、例えば炭素数 1 ～ 3 のアルキレンジオキシ基が挙げられ、具体的にはメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基等が挙げられる。

置換炭化水素基としては、例えば、置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基、置換アリール基、置換アラルキル基等が挙げられる。

置換アルキル基としては、上記アルキル基の少なくとも 1 個の水素原子がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基又は置換アミノ基等の置換基で置換されたアルキル基が挙げられる。アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。ハロゲン原子で置換されたアルキル基、即ちハロゲン化アルキル基としては、上記アルキル基の少なくとも 1 個の水素原子がハロゲン原子によりハロゲン化（例えばフッ素化、塩素化、臭素化、ヨウ素化等）された炭素数 1 ～ 15、好ましくは炭素数 1 ～ 10、より好ましくは炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化アルキル基が挙げられ、具体的にはクロロメチル基、ブromoメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、3-ブromoプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

置換アリール基としては、上記アリール基の少なくとも 1 個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換

アミノ基等の置換基で置換されたアリール基、上記アリール基の隣接した2個の水素原子がアルキレンジオキシ基等の置換基で置換されたアリール基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、置換アミノ基及びアルキレンジオキシ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。アルキル基で置換されたアリール基の具体例としては、トリル基、キシリル基等が挙げられる。

置換アラルキル基としては、上記アラルキル基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアラルキル基、上記アラルキル基中のアリール基の隣接した2個の水素原子がアルキレンジオキシ基等の置換基で置換されたアラルキル基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及び置換アミノ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

置換脂肪族複素環基としては、上記脂肪族複素環基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基で置換された脂肪族複素環基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じである。

置換芳香族複素環基としては、上記ヘテロアリール基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基で置換されたヘテロアリール基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じである。

置換アルコキシ基としては、上記アルコキシ基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基又は置換アミノ基等の置換基で置換されたアルコキシ基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

置換アリールオキシ基としては、上記アリールオキシ基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアリールオキシ基、上記アリール

オキシ基の隣接した 2 個の水素原子がアルキレンジオキシ基等で置換されたアリールオキシ基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及びアルキレンジオキシ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

置換アラルキルオキシ基としては、上記アラルキルオキシ基の少なくとも 1 個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアラルキルオキシ基、上記アラルキルオキシ基中のアリール基の隣接した 2 個の水素原子がアルキレンジオキシ基等の置換基で置換されたアラルキルオキシ基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及びアルキレンジオキシ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

置換アミノ基としては、アミノ基の 1 個又は 2 個の水素原子が保護基等の置換基で置換されたアミノ基が挙げられる。保護基としては、アミノ保護基として用いられるものであれば何れも使用可能であり、例えば「PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS Second Edition (JOHN WILEY & SONS, INC.)」にアミノ保護基として記載されているもの等が挙げられる。アミノ保護基の具体例としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基及びアラルキルオキシカルボニル基は、上記と同じである。アルキル基で置換されたアミノ基、即ちアルキル置換アミノ基の具体例としては、N-メチルアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基、N, N-ジイソプロピルアミノ基、N-シクロヘキシルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基が挙げられる。アリール基で置換されたアミノ基、即ちアリール置換アミノ基の具体例としては、N-フェニルアミノ基、N, N-ジフェニルアミノ基、N-ナフチルアミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基等のモノ又はジアリールアミノ基が挙げられる。アラルキル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキル置換アミノ基の具体例としては、N-ベンジルアミノ基、N, N-ジベンジルアミノ基等のモノ又はジアラルキルアミノ基が挙げられ

る。アシル基で置換されたアミノ基、即ちアシルアミノ基の具体例としては、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ペンタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアルコキシカルボニルアミノ基の具体例としては、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、*n*-プロポキシカルボニルアミノ基、*n*-ブトキシカルボニルアミノ基、*tert*-ブトキシカルボニルアミノ基、ベンチルオキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。アリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアリールオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、具体的にはフェノキシカルボニルアミノ基、ナフチルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。アラルキルオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキルオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、ベンジルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

スルホニルアミノ基としては、例えば $R-SO_2-NH-$ (R は、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基等を示す。) で表される置換スルホニルアミノ基が挙げられる。前記 R で示されるアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基は、上記と同じである。スルホニルアミノ基の具体例としては、メタンスルホニルアミノ基、*p*-トルエンスルホニルアミノ基等が挙げられる。

置換スルファモイル基としては、スルファモイル基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたスルファモイル基が挙げられ、具体的には *N*-メチルスルファモイル基、*N*，*N*-ジメチルスルファモイル基、*N*-フェニルスルファモイル基等が挙げられる。

置換カルバモイル基としては、カルバモイル基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたカ

ルバモイル基が挙げられ、具体的にはN-メチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等が挙げられる。

スルホニル基としては、例えばR-SO₂- (Rは、前記と同じ。)で表される置換スルホニル基が挙げられる。スルホニル基の具体例としては、メタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等が挙げられる。

スルフィニル基としては、例えばR-SO- (Rは、前記と同じ。)で表される置換スルフィニル基が挙げられる。スルフィニル基の具体例としては、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。

置換ウレイド基としては、ウレイド基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子及び/又はウレイド基中のイミノ基の1個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたウレイド基が挙げられ、具体的にはN-メチルウレイド基、N-フェニルウレイド基等が挙げられる。

リン酸アミド基としては、リン酸アミド基中のリン酸基の少なくとも1個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換された置換リン酸アミド基が挙げられ、具体的にはジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。

置換シリル基としては、例えば、シリル基の3個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたトリ置換シリル基が挙げられ、具体的にはトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

重合性基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、エチニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等の重合性二重結合若しくは三重結合を有する基や、例えば、オキシラニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基等の開環重合が可能な環状エーテル基等が挙げられる。

これらの置換基の中でも、置換炭化水素基、置換脂肪族複素環基、置換芳香族複素環基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基、置換アラルキルオキシ基、

置換ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルキレンジオキシ基、置換アミノ基、ヒドラジノ基、ヒドロキサム酸基、置換スルファモイル基、置換カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、置換ウレイド基、リン酸アミド基又は置換シリル基は、上記置換基の群から選ばれる基によって更に置換されていてもよい。

上記一般式 [1] において、環 A、環 B 及び環 C で示される置換基を有していてもよいアリール基、一般式 [1'] において、環 C₁ で示される置換基を有していてもよいアリール基、及び一般式 [1'']、[1 a'']、[1'''] 及び [1 a'''] において、環 A₂ で示される置換基を有していてもよいアリール基としては、アリール基、置換アリール基が挙げられ、また、置換基を有していてもよいヘテロアリール基としては、ヘテロアリール基、置換ヘテロアリール基が挙げられる。

アリール基としては、単環式でも多環式でも或いは縮合環式のアリール基でもよく、例えば炭素数 6 ~ 14 のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。

置換アリール基としては、上記アリール基の少なくとも 1 個の水素原子が置換基で置換されたアリール基が挙げられる。置換基としては、先に、置換含窒素芳香族複素環基における置換基のところで詳述した置換基と同様の基が挙げられる。

ヘテロアリール基としては、例えば、炭素数 2 ~ 15 で、異種原子として少なくとも 1 個、好ましくは 1 ~ 3 個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5 ~ 8 員、好ましくは 5 又は 6 員の単環式ヘテロアリール基、多環式又は縮合環式のヘテロアリール基が挙げられ、具体的にはフリル基、チエニル基、ビリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フトラジル基、キナゾリル基、ナフチリジル基、シンノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

置換ヘテロアリール基としては、上記ヘテロアリール基の少なくとも 1 個の水

素原子が置換基で置換された置換ヘテロアリール基が挙げられる。置換基としては、先に、置換含窒素芳香族複素環基における置換基のところで詳述した置換基と同様の基が挙げられる。

また、例えば、環C₂及び環B₂が互いに結合して縮合環を形成する場合の該縮合環の具体例としては、例えば、1,10-フェナンスロリン環、4,5-ジアザフルオレン-9-オン環等が挙げられ、例えば、環A₁及び環C₁（又は環C₁及び環B₁）或いは環A₂及び環C₂が結合して縮合環を形成する場合の該縮合環の具体例としては、例えば、1,7-フェナンスロリン環、7,8-ベンゾキノリン環等が挙げられる。

なお、環A、環C及び環B；環A₁、環C₁及び環B₁；環B₂、環C₂及び環A₂の三つの環が互いに結合して縮合環を形成していてもよい。

一般式[1]において、Yで示されるハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子、フッ素原子等が挙げられる。

また、Yが、直接又は酸素原子(-O-)若しくは硫黄原子(-S-)を介して結合している、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基の場合の、置換基を有していてもよいアリール基及び置換基を有していてもよいヘテロアリール基としては、環Aで示される置換基を有していてもよいアリール基及び置換基を有していてもよいヘテロアリール基と同じものが挙げられる。

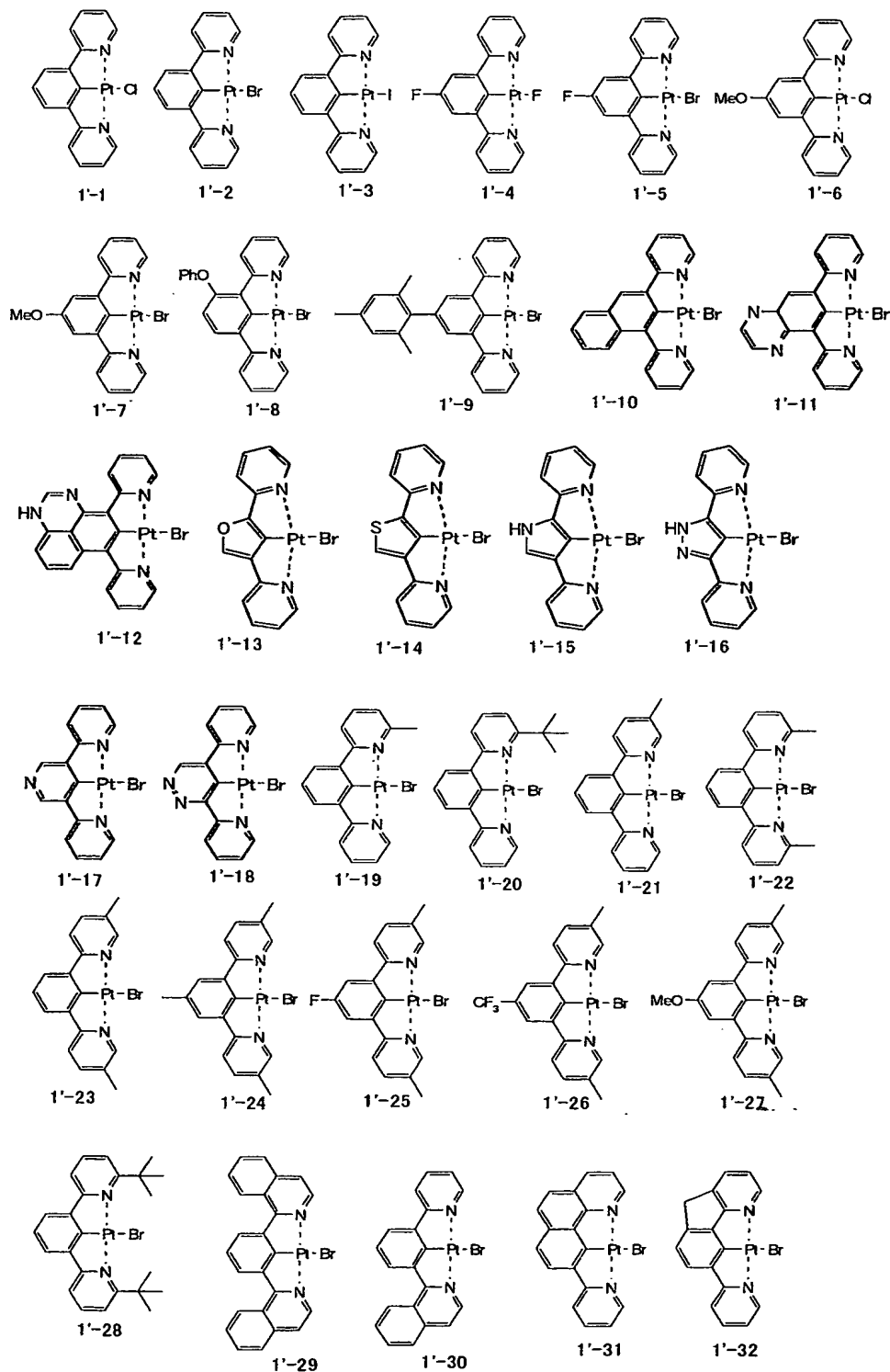
上記一般式[1']、[1a']及び[1b']において、Xで示されるハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子、フッ素原子等が挙げられる。

上記一般式[1''']及び[1a''']において、環Eで示される置換基を有していてもよいアリール基及び置換基を有していてもよいヘテロアリール基としては、環Aで示される置換基を有していてもよいアリール基及び置換基を有していてもよいヘテロアリール基と同じものが挙げられる。

上記一般式[1a']、[1b']、[1a'']、[1a''']及び[1b''']において、R¹、R²及びR³で示される各種置換基の定義及び具体例は、先に、一般式[1]、[1']、[1'']及び[1''']の環B及び環Cの置換基の説明で

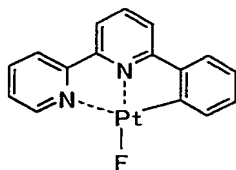
述べたものと全く同じである。

一般式〔1'〕で表される本発明の白金錯体の好ましい具体例としては、例えば下記(1'-1)～(1'-32)で示される白金錯体等が挙げられる。

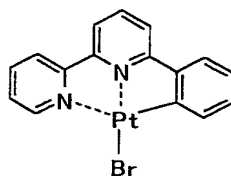


一般式〔1'〕で表される本発明の白金錯体の好ましい具体例としては、例えば、下記(1'-1)～(1'-21)で示される白金錯体等が挙げられる。

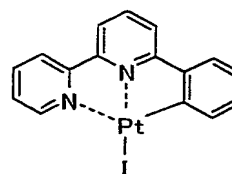
(1'-1)



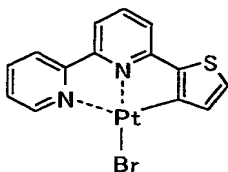
(1'-2)



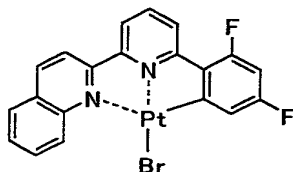
(1'-3)



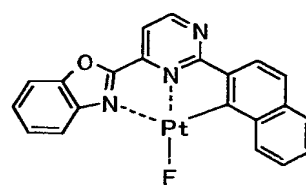
(1'-4)



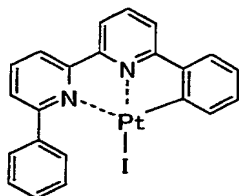
(1'-5)



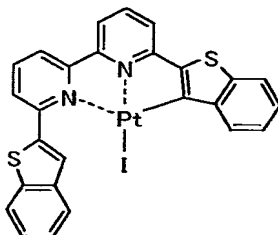
(1'-6)



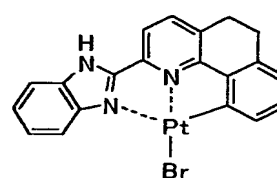
(1'-7)



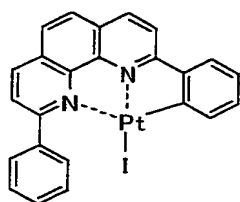
(1'-8)



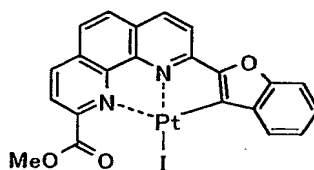
(1'-9)



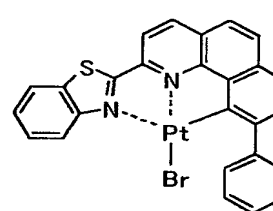
(1'-10)



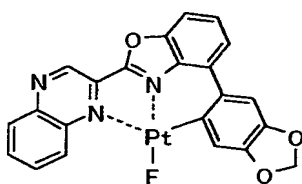
(1'-11)



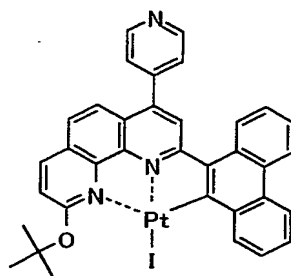
(1'-12)



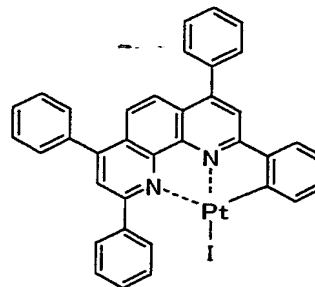
(1'-13)

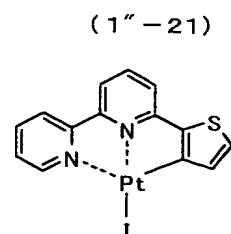
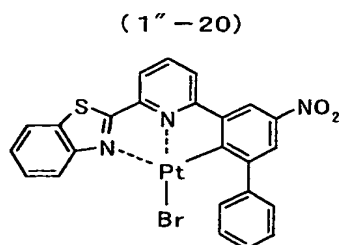
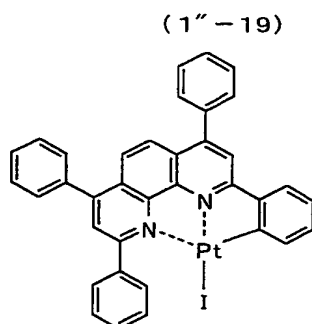
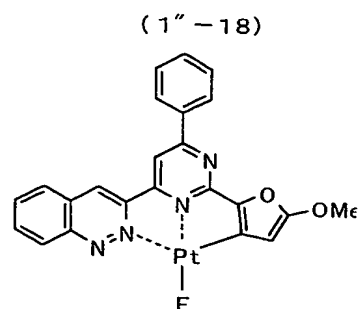
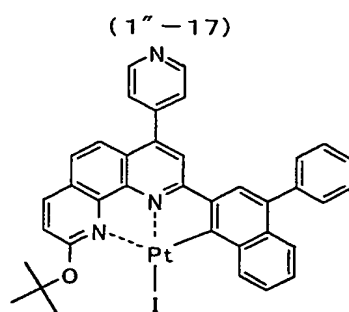
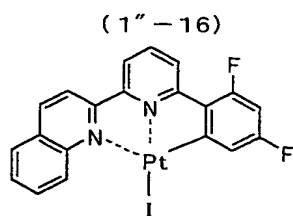


(1'-14)

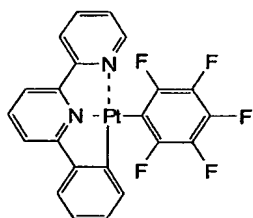


(1'-15)

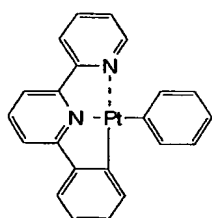




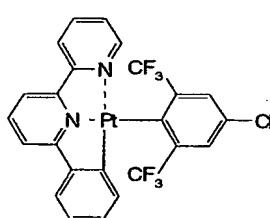
一般式 [1'''] で表される本発明の白金錯体の好ましい具体例としては、例えば、下記 (1'''-1) ~ (1'''-15) で示される白金錯体等が挙げられる。



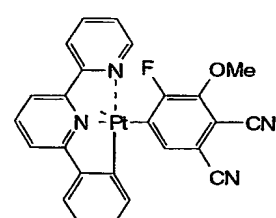
1'''-1



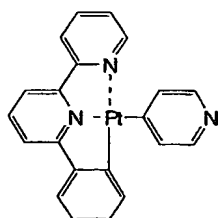
1'''-2



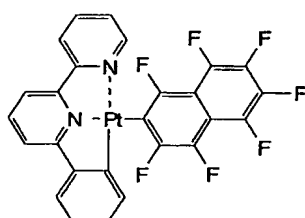
1'''-3



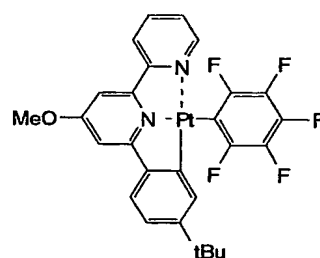
1'''-4



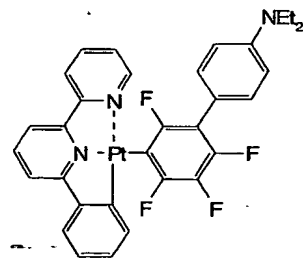
1'''-5



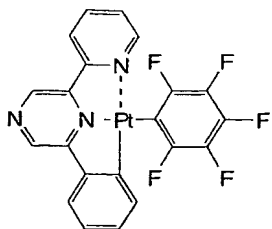
1'''-6



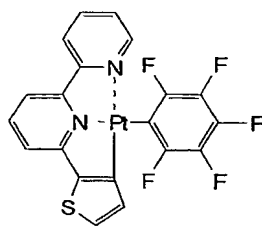
1'''-7



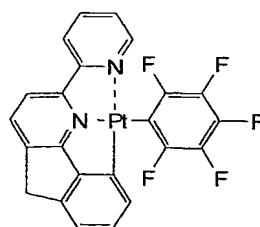
1'''-8



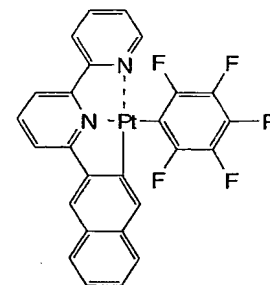
1'''-9



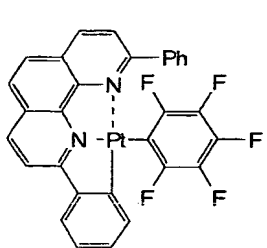
1'''-10



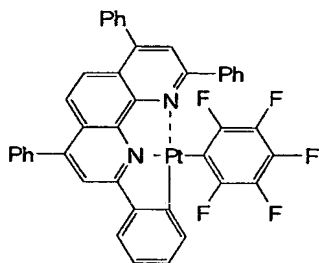
1'''-11



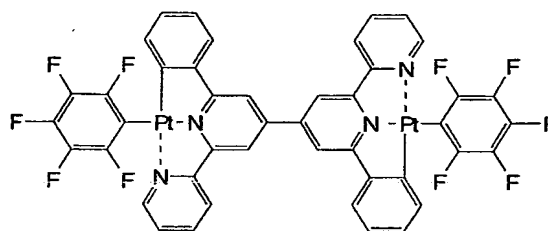
1'''-12



1'''-13



1'''-14



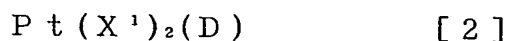
1'''-15

一般式〔1'〕で表される本発明の白金錯体は、例えば以下のような方法で合成することが出来る。即ち、オーガノメタリックス、第18巻、第3337～3341頁（1999年）（*Organometallics* 1999, 18, 3337～3341）に記載のように、テトラクロロ白金酸カリウムのような白金化合物と1,3-ジ（2-ピリジル）ベンゼンのような配位子とを酢酸等の溶媒中で加熱攪拌することにより製造することが出来る。ここで用いられる原料の白金化合物としては、テトラクロロ白金酸カリウム、テトラブromo白金酸カリウム、テトラクロロ白金酸ナトリウムのようなものが挙げられ、また、これらの水和物を用いても良い。また、反応溶剤としては酢酸、2-エトキシエタノール、アセトニトリル等を用いることができ、これらの溶剤は水を加えて含水溶媒として反応させてもよい。また、反応温度としては30～150℃、好ましくは70～100℃で行うことが出来る。この工程で得られる白金錯体は通常は水和物になっており、このままの状態では昇華等の精製を行うことが困難であることや水を含んでいるために発光素子材料として使用することができない。

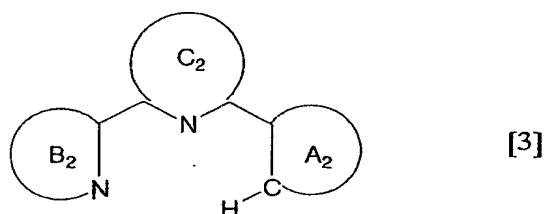
水和水を除去するためには、グリニャール（Grignard）試薬等の有機金属化合物で水和している水を除くことが出来る。また、この水和水を除く工程において、

白金錯体水和物に結合しているハロゲン原子を別のハロゲン原子を含んだグリニャール試薬を用い、0～80℃、好ましくは10～40℃程度の温度で反応させることにより、水和水の除去とハロゲン原子の交換を一度に行うことが出来る。ここで用いられるグリニャール試薬としてはアルキルグリニャール試薬、アリールグリニャール試薬とも用いることが出来るが、アリールグリニャール試薬が好ましく、特にフェニルグリニャール試薬が好ましい。

一般式〔1'〕で表される本発明の白金錯体は、例えば、下記一般式〔2〕



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、X¹はフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。)で表される白金ジエン錯体と一般式〔3〕

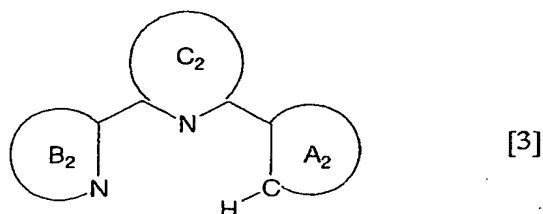


(式中、環B₂及び環C₂はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環A₂は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環B₂と環C₂、環C₂と環A₂、又は環B₂と環C₂と環A₂とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される化合物とを反応させることにより合成することが出来る。

一般式〔1'〕で表される本発明の白金錯体は、また、例えば、下記一般式〔2a〕



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示す。)で表される白金ジエン錯体と一般式〔3〕

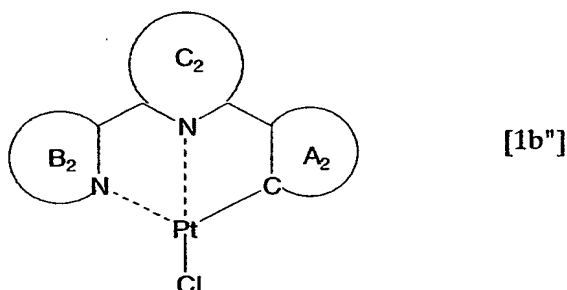


(式中、環 B_2 、環 C_2 及び環 A_2 は前記と同じ。)で表される化合物、及び塩素以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤とを反応させることによって得ることが出来る。

この場合、一般式[2a]で表される白金ジエン錯体を、先ず一般式[3]で表される化合物と反応させ、次いで塩素以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤と反応させるのが好ましい。

更に、一般式[2a]で表される白金ジエン錯体と一般式[3]で表される化合物との反応、及びその後のハロゲン化剤との反応をワンポットで行うのがより好ましい。

一般式[1'']で表される本発明の白金錯体は、また、一般式[1b'']



(式中、環 B_2 、環 C_2 及び環 A_2 は前記と同じ。)で表される白金錯体と塩素以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤とを反応させることによって得ることが出来る。

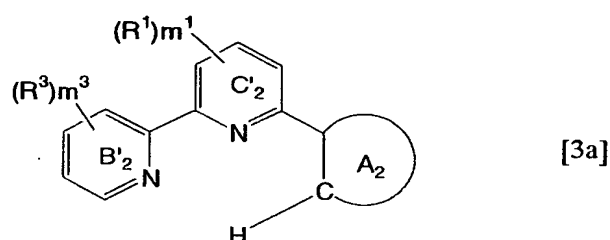
上記一般式[1'']で表される本発明の白金錯体の製造法で用いられる一般式[2]又は一般式[2a]で表される白金ジエン錯体において、Dで示される非共役ジエン化合物としては、環状でも非環状でもよく、非共役ジエン化合物が環状非共役ジエン化合物である場合には、単環状、多環状、縮合環状、架橋環状の何れであってもよい。また、非共役ジエン化合物は、置換基で置換された非共役ジエン化合物、即ち置換非共役ジエン化合物でもよい。前記置換基は、本発明の製造法に悪影響を与えない置換基であれば特に限定されないが、該置換基としては、先に、置換含窒素芳香族複素環基の置換基の説明で述べた置換基と同様の基が挙げられる。これら非共役ジエン化合物は、中でも1,5-シクロオクタジエン、ビシクロ[2,2,1]ヘプター-2,5-ジエン、1,5-ヘキサジエン等

が好ましく、より好ましい非共役ジエン化合物は、1, 5-ヘキサジエン等が挙げられる。

一般式〔1'〕で表される白金錯体の製造法において、一般式〔2〕で表される白金ジエン錯体と反応させる上記一般式〔3〕で表される化合物は、環 B_2 、環 C_2 及び環 A_2 を有する化合物であり、環 B_2 及び環 C_2 で白金原子に配位し、且つ環 A_2 上の炭素原子で白金原子に結合する機能を有する化合物である。

環 B_2 、環 C_2 及び環 A_2 の定義及び具体例等は、先に述べたとおりである。

一般式〔3〕で表される化合物の好ましい例としては、例えば、下記一般式〔3a〕



(式中、環 B'_2 、環 C'_2 、環 A_2 、 R^1 、 R^3 、 m^1 及び m^3 は前記と同じ。)で表される化合物が挙げられる。

一般式〔3〕で表される化合物の好ましい具体例としては、例えば、前記した(1''-1)～(1''-21)で表される本発明の白金錯体(三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有するオルトメタル化白金錯体)の好ましい具体例の構造式から、白金とハロゲン原子を除いた部分からなるもの等が挙げられる。

上記一般式〔1'〕で表される本発明の白金錯体の製造法で用いられる一般式〔1b'〕で表される白金錯体は、その主なものは公知化合物であり、テトラクロロ白金酸カリウム等を用いる常法により通常は製造されるが、後述する本発明に係る、三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有する白金錯体の製造法を採用することにより、より効果的に製造することが出来る。

上記本発明の製造法において、塩素以外のハロゲン原子を導入するために用いられるハロゲン化剤としては、例えば、金属ハロゲン化物、ハロゲン化リン、ハロゲン類等の無機ハロゲン化剤や有機ハロゲン化剤等が挙げられる。

金属ハロゲン化物としては、例えば、フッ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化

リチウム、フッ化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、フッ化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、フッ化セシウム、臭化セシウム、ヨウ化セシウム等のアルカリ金属ハロゲン化物、フッ化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等のアルカリ土類金属ハロゲン化物等が挙げられる。

ハロゲン化リンとしては、例えば、三臭化リン等が挙げられる。

ハロゲン類としては、例えば、フッ素、臭素、ヨウ素等のハロゲン類が挙げられる。

有機ハロゲン化剤としては、例えば、N-ブromoコハク酸イミド等のコハク酸イミド類等が挙げられる。

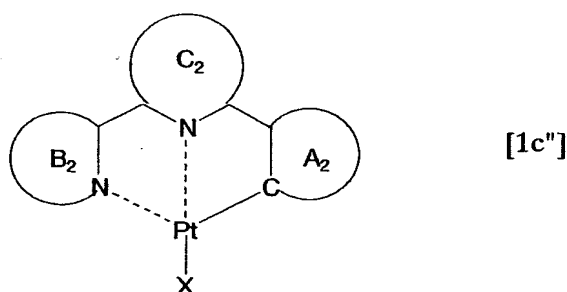
これらハロゲン化剤の中で、金属ハロゲン化物が特に好ましい。

本発明は、例えば、一般式 [1']、一般式 [1'']、一般式 [1'''] 等の白金錯体及びその製造法を提供するものであるが、同時にまた、一般式 [2b]



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、Xはハロゲン原子を示す。) で表される白金ジエン錯体を白金源として用いることを特徴とする、三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有する白金錯体の製造法をも提供するものである。

ここで三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有する白金錯体としては、例えば、下記一般式 [1c'']

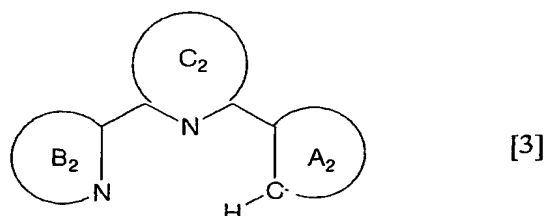


(式中、環 B₂、環 C₂及び環 A₂は前記と同じ。Xはハロゲン原子を示す。) で表される白金錯体が挙げられる。

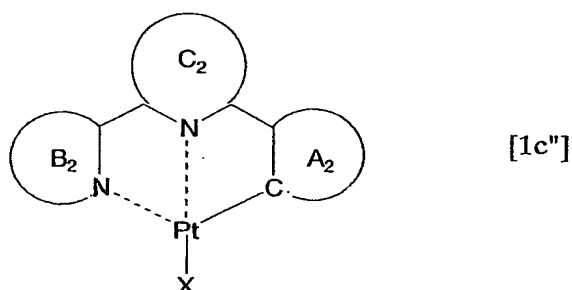
一般式 [2b] で表される白金ジエン錯体を白金源として用いる本発明の製造法は、より具体的には、例えば、一般式 [2b]



(式中、D 及び X は前記と同じ。) で表される白金ジエン錯体と一般式 [3]



(式中、環 B₂、環 C₂ 及び環 A₂ は前記と同じ。) で表される化合物とを反応させることにより、一般式 [1c'']

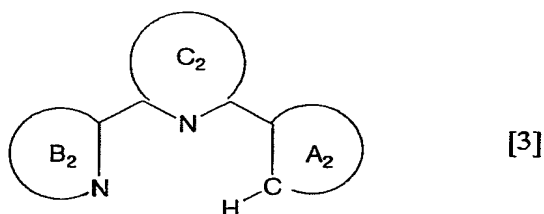


(式中、環 A₂、環 B₂、環 C₂ 及び X は前記と同じ。) で表される白金錯体を製造するものである。

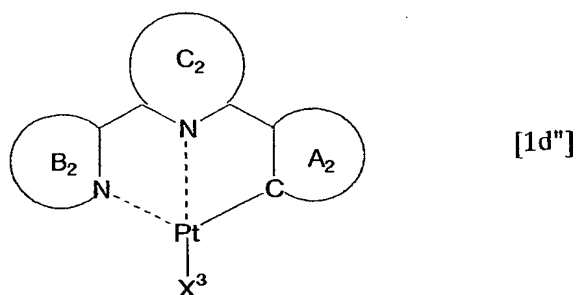
また、該本発明の製造法は、一般式 [2b]



(式中、D 及び X は前記と同じ。) で表される白金ジエン錯体と一般式 [3]



(式中、環 B₂、環 C₂ 及び環 A₂ は前記と同じ。) で表される化合物、及び X 以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤を反応させることにより、一般式 [1d'']

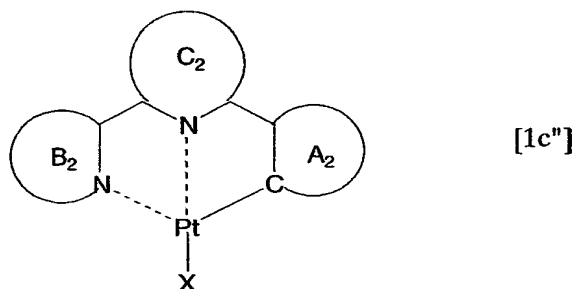


(式中、環 B_2 、環 C_2 及び環 A_2 は前記と同じ。 X^3 はハロゲン原子を示す (但し、 X と X^3 が同じ場合を除く) 。) で表される白金錯体を製造するものでもある。

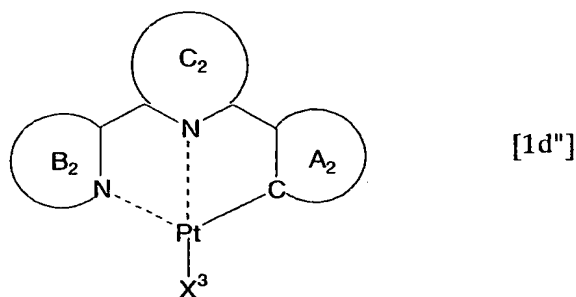
この場合、一般式 [2b] で表される白金ジエン錯体を、先ず一般式 [3] で表される化合物と反応させ、次いで X 以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤と反応させるのが好ましい。

更に、一般式 [2b] で表される白金ジエン錯体と一般式 [3] で表される化合物との反応、及びその後のハロゲン化剤との反応をワンポットで行うのがより好ましい。

一般式 [2b] で表される白金ジエン錯体を白金源として用いる本発明の製造法は、また、一般式 [1c'']



(式中、環 B_2 、環 C_2 、環 A_2 及び X は前記と同じ。) で表される白金錯体と X 以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤とを反応させることにより一般式 [1d'']



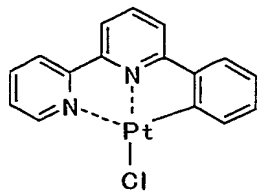
(式中、環 B_2 、環 C_2 、環 A_2 及び X^3 は前記と同じ (但し、 X と X^3 が同じ場合を除く)。) で表される白金錯体を製造するものでもある。

上記本発明の製造法において用いられる、 X 以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤としては、先に、塩素以外のハロゲン原子を導入するために用いられるハロゲン化剤として列挙したものの他に、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、三塩化リン、塩素、 N -クロロコハク酸イミド等が挙げられる。

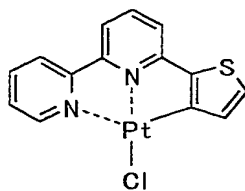
上記一般式 [1d''] において、 X^3 で示されるハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子、フッ素原子等が挙げられるが、当然のことながら、 X が塩素原子の場合は、 X^3 は塩素以外のハロゲン原子であり、 X が臭素原子の場合は、 X^3 は臭素以外のハロゲン原子である等、 $X \neq X^3$ であることは言うまでもない。

一般式 [2b] で表される白金ジエン錯体を白金源として用いる本発明の製造法により得られる、三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有するオルトメタル化白金錯体の具体例としては、先に一般式 [1''] で表される本発明の白金錯体の好ましい具体例として挙げた (1''-1) ~ (1''-21) で表される白金錯体の他に、下記 (1b''-1) ~ (1b''-15) で表される白金錯体が挙げられる。

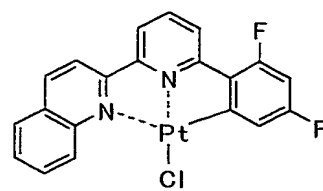
(1b''-1)



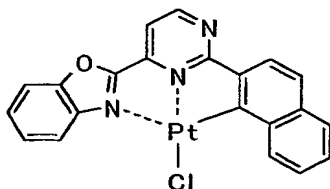
(1b''-2)



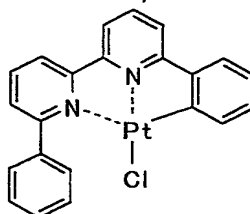
(1b''-3)



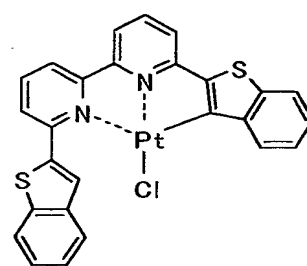
(1b''-4)



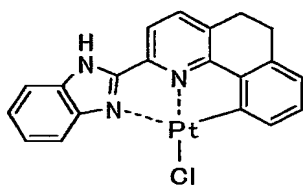
(1b''-5)



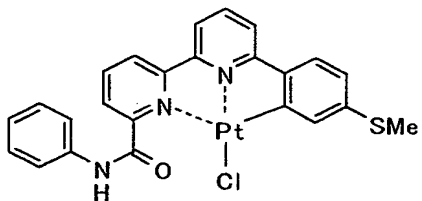
(1b''-6)



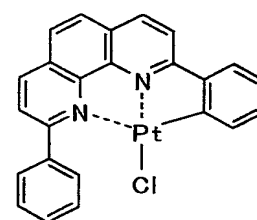
(1b''-7)



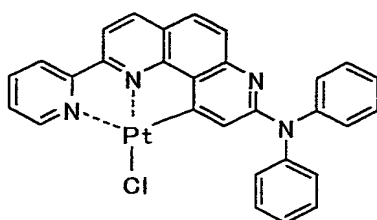
(1b''-8)



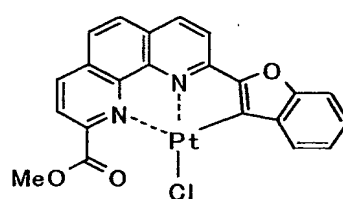
(1b''-9)



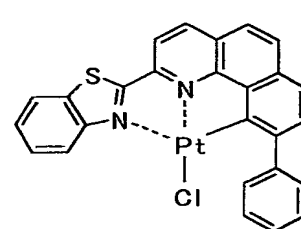
(1b''-10)



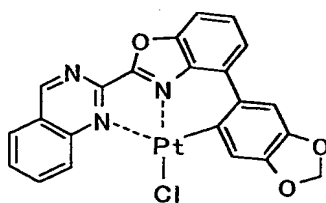
(1b''-11)



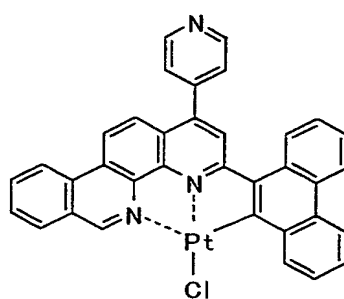
(1b''-12)



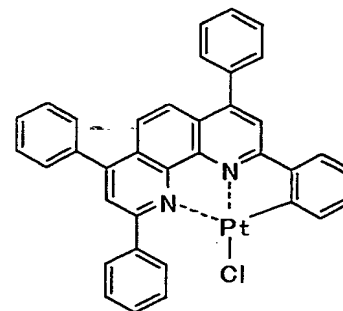
(1b''-13)



(1b''-14)

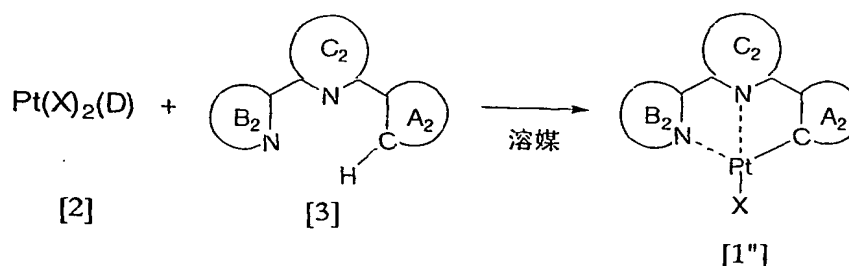


(1b''-15)



次に、上記本発明の製造法を下記反応スキーム 1～3 を用いて詳細に説明する。

スキーム 1



スキーム 1 は、一般式 [2 b] で表される白金ジエン錯体（以下、白金ジエン錯体 [2 b] と略す。）を白金源として用いる、一般式 [1 c''] で表される白金錯体（以下、白金錯体 [1 c''] と略す。）の製造法（以下、「製造法 1''」と略す。）を説明した式である。

白金錯体 [1 c''] は、白金ジエン錯体 [2 b] と一般式 [3] で示される化合物（以下、化合物 [3] と略す。）とを適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で反応させることにより容易に製造することができる。

なお、当該製造法は、必要に応じて超音波発生装置を併用して反応を行ってもよい。

白金ジエン錯体 [2 b] 及び化合物 [3] の使用量は、白金ジエン錯体 [2 b] に対して、化合物 [3] を通常 0.5～20 当量、好ましくは 0.8～5 当量の範囲から適宜選択される。

製造法 1'' は、溶媒の存在下で行うことが好ましい。

溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等の含シアノ有機化合物類、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン、1，3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケ

トン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、水等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても二種以上適宜組み合わせ用いてもよい。好ましい溶媒としては、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール類、水等が挙げられる。これら好ましい溶媒は、夫々単独で用いても二種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

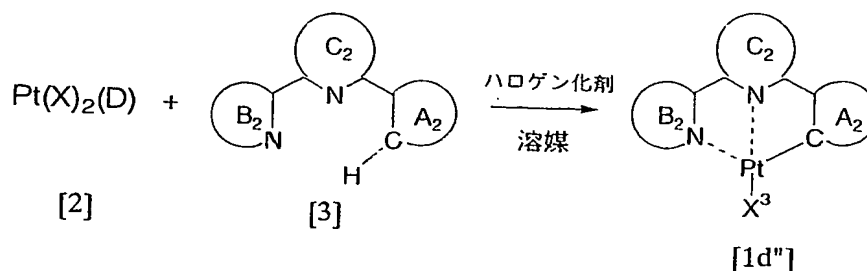
溶媒の使用量は、反応が十分に進行できる量であれば特に制限はないが、白金ジエン錯体〔2b〕に対して、通常1~200倍容量、好ましくは1~50倍容量の範囲から適宜選択される。

製造法1''は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。

反応温度は、通常25~300℃、好ましくは60~200℃、より好ましくは80~150℃の範囲から適宜選択される。

反応時間は、反応温度その他の反応条件により自ずから異なるが、通常10分~72時間、好ましくは30分~48時間、より好ましくは1~12時間の範囲から適宜選択される。

スキーム 2



スキーム 2 は、白金ジエン錯体 [2 b] と化合物 [3]、及び所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤の三者を反応させる、所望のハロゲン原子を有する白金錯体 [1 c''] (以下、これを白金錯体 [1 d''] と称す。) の製造法 (以下、「製造法 2''」と略す。) を説明した式である。

白金錯体 [1 d''] は、白金ジエン錯体 [2 b]、化合物 [3] 及び所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤を混合し、適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で反応させることにより容易に製造することができる。

また、先ず白金ジエン錯体 [2 b] と化合物 [3] とを適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で反応させ、反応終了後、後処理等を行って生成物を単離し、次いで、得られた白金錯体 [1 c''] を適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で、所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤と反応させることによっても白金錯体 [1 d''] を容易に得ることが出来る。

この場合、白金ジエン錯体 [2 b] と化合物 [3] とを反応させて得られた白金錯体 [1 c''] を単離等の後処理等を行わず、白金ジエン錯体 [2 b] と化合物 [3] との反応系中に直接ハロゲン化剤を添加することにより、即ち、ワンポットで反応させることにより、更に効率よく、容易に白金錯体 [1 d''] を製造することができる。なお、ハロゲン化剤は、そのまま反応系中に添加しても、溶媒に溶解して添加してもよい。また、溶媒は、必要に応じて添加してもよい。

本製造法において用いられるハロゲン化剤の種類及び好ましいハロゲン化剤については先に述べたとおりである。

ハロゲン化剤の使用量は、白金錯体 [1 c''] に対して、通常 1 ~ 100 当量、

好ましくは 1 ～ 20 当量、より好ましくは 1 ～ 10 当量の範囲から適宜選択される。

なお、ここで使用するハロゲン化剤は、前記したように、所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤であるから、当然のことながら $X \neq X^3$ である。即ち、白金ジエン錯体 [2 b] の X が Cl (塩素原子) である場合には、ハロゲン化剤として、塩素化剤 (塩化物) 以外のハロゲン化剤 (フッ物、臭化物、ヨウ化物等) を用いる。同様にして、 $X = F$ (フッ素原子) である場合には、ハロゲン化剤として、フッ素化剤 (フッ化物) 以外のハロゲン化剤 (塩化物、臭化物、ヨウ化物等)、 $X = Br$ (臭素原子) である場合には、ハロゲン化剤として、臭素化剤 (臭化物) 以外のハロゲン化剤 (フッ化物、塩化物、ヨウ化物等)、 $X = I$ (ヨウ素原子) である場合には、ハロゲン化剤として、ヨウ素化剤 (ヨウ化物) 以外のハロゲン化剤 (フッ化物、塩化物、臭化物等) を用いる。

白金ジエン錯体 [2 b] 及び化合物 [3] の使用量は製造法 1'' のそれと同じである。また、溶媒の種類も製造法 1'' のそれと同じである。

溶媒の使用量は、反応が十分に進行できる量であれば特に制限はないが、白金ジエン錯体 [2 b]、化合物 [3] 及びハロゲン化剤の三者を混合し反応させる場合、及び白金ジエン錯体 [2 b] と化合物 [3] とを先ず反応させる場合の溶媒の使用量は製造法 1'' のそれと同じである。また、白金錯体 [1 c''] を一旦単離した場合には、その後の反応における溶媒量は、白金錯体 [1 c''] に対して、通常 1 ～ 200 倍容量、好ましくは 1 ～ 50 倍容量の範囲から適宜選択される。

白金ジエン錯体 [2 b]、化合物 [3] 及びハロゲン化剤の三者を混合し反応させる場合、及び白金ジエン錯体 [2 b] と化合物 [3] とを先ず反応させる場合の反応温度及び反応時間は、製造法 1'' のそれと同じでよい。

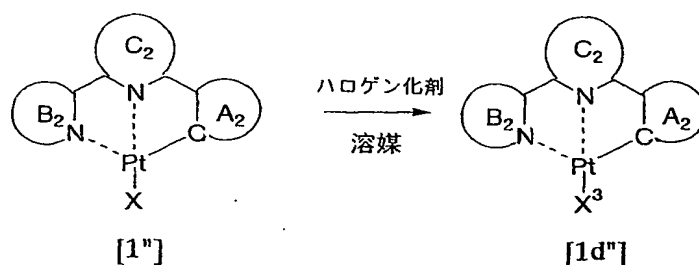
また、白金錯体 [1 c''] を一旦単離した場合の白金錯体 [1 c''] とハロゲン化剤との反応温度は、通常 25 ～ 300 °C、好ましくは 60 ～ 200 °C、より好ましくは 80 ～ 150 °C の範囲から適宜選択され、反応時間は、通常 10 分～ 72 時間、好ましくは 30 分～ 48 時間、より好ましくは 1 時間～ 12 時間の範囲から適宜選択される。

更に、白金ジエン錯体〔2b〕と化合物〔3〕で表される化合物との反応、及びその後のハロゲン化剤との反応をワンポットで行う場合の反応時間は、白金ジエン錯体〔2b〕と化合物〔3〕との反応開始から、10分～72時間後、好ましくは30分～48時間後、より好ましくは1時間～12時間後にハロゲン化剤を反応系に添加して、通常10分～72時間、好ましくは30分～48時間、より好ましくは1～12時間行えばよい。

製造法2''の何れの方法も、必要に応じて超音波発生装置を併用して反応を行ってもよい。

また、製造法2''の何れの方法も、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、不活性ガスとしては製造法1''と同じものが挙げられる。

スキーム3



スキーム3は、白金錯体〔1c''〕を原料化合物として用いる、白金錯体〔1d''〕（所望のハロゲン原子を有する白金錯体〔1c''〕）の製造法（以下、製造法3''と略す。）を説明した式である。

白金錯体〔1d''〕は、上記製造法1''で得られた白金錯体〔1c''〕を使用し、適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下でこれに所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤を反応させることにより容易に製造することができる。

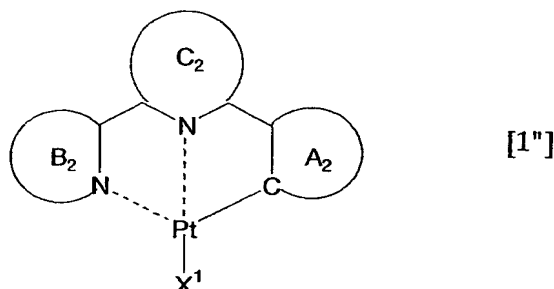
ハロゲン化剤の種類及びその使用量、使用するハロゲン化剤、溶媒の種類及びその使用量、反応温度、及び反応時間等は、製造法2''におけるハロゲン化の工程と同じである。

製造法3''も、必要に応じて超音波発生装置を併用して反応を行ってもよい。

また、製造法3''も、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、不活性ガ

スとしては製造法 1'' と同じものが挙げられる。

製造法 3'' において、例えば、一般式 [1 c''] において X が塩素である白金錯体と、塩素以外のハロゲンを導入するためのハロゲン化剤とを反応させれば、一般式 [1''']



(式中、環 B₂、環 C₂及び環 A₂は前記と同じ。X¹はフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。) で表される白金錯体を製造することが出来る。

なお、一般式 [1'''] で表される白金錯体は全て新規化合物である。

上記製造法 1'' ~ 製造法 3'' において用いられる白金ジエン錯体 [2 b] 及び化合物 [3] は、市販品を用いても、或いは適宜製造したものを用いてもよい。

このようにして得られた白金錯体は、必要に応じて後処理、単離及び精製を行うことができる。後処理の方法としては例えば、反応物の抽出、沈殿物の濾過、溶媒の添加による晶析、溶媒の留去等が挙げられる。これら後処理を単独で或いは適宜併用して行うことができる。単離及び精製の方法としては、例えば、カラムクロマトグラフィー、再結晶、昇華等が挙げられ、これらを単独で或いは適宜併用して行うことができる。

一方、一般式 [1'''] で表される本発明の白金錯体は、例えば、上記一般式 [2 b] で表される白金ジエン錯体と、上記一般式 [3] で表される化合物とを反応させて、上記一般式 [1 c''] で表される白金錯体とし、次いでこれに、一般式 [4]



(式中、Eは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、X²はハロゲン原子を示す。) で表されるグリニャール試薬を作用させることにより得ることが出来る。

一般式 [1''] で表される本発明の白金錯体は、また、例えば、一般式 [5]



(式中、Mはアルカリ金属原子を示し、Xはハロゲン原子を示す。) で表される白金化合物と、上記一般式 [3] で表される化合物とを反応させて、上記一般式 [1 c''] で表される白金錯体とし、次いでこれに、上記一般式 [4] で表されるグリニャール試薬を作用させることによって得ることが出来る。

更にまた、一般式 [1''] で表される本発明の白金錯体は、例えば、上記一般式 [2 b] で表される白金ジエン錯体に、上記一般式 [4] で表されるグリニャール試薬を作用させ、次いでこれに上記一般式 [3] で表される化合物を反応させることによって得ることが出来る。

一般式 [1''] で表される本発明の白金錯体は、例えば、下記製造法 1''' ~ 製造法 3''' 等により製造することが出来る。

製造法 1'''

前記一般式 [2 b] で表される白金ジエン錯体、例えばジクロロ (1 , 5 - ヘキサジエン) 白金と、前記一般式 [3] で表される化合物、例えば、6 - フェニル - 2 , 2' - ビビリジンとを、例えば 2 - エトキシエタノール、アセトニトリル等の溶媒中、反応温度 5 0 ° C ~ 1 5 0 ° C、好ましくは 8 0 ° C ~ 1 2 0 ° C で、1 時間 ~ 数日間、好ましくは 2 時間 ~ 1 日間攪拌反応させることにより、前記一般式 [1 c''] で表される白金錯体、例えばクロロ (6 - フェニル - 2 , 2' - ビビリジン) 白金を得る。次いで、これに前記一般式 [4] で表されるグリニャール試薬、例えばフェニルマグネシウムブロミドを反応温度 0 ~ 1 0 0 ° C、好ましくは 2 0 ~ 8 0 ° C で 3 0 分 ~ 4 時間、好ましくは 1 ~ 3 時間反応させることにより、一般式 [1''] で表される本発明の白金錯体、例えば [6 - フェニル - 2 , 2' - ビビリジナト (C , N , N)] フェニル白金 (II) を得ることができる。これらの反応は、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが好ましい。

製造法 2'''

前記一般式 [5] で表される白金化合物、例えば、テトラクロロ白金酸カリウムと、前記一般式 [3] で表される化合物、例えば、6 - フェニル - 2 , 2' - ビビリジンとを、例えば酢酸等の溶媒中、反応温度 5 0 ° C ~ 1 5 0 ° C、好ましく

は 80℃～120℃で、1時間～数日間、好ましくは2時間～2日間反応させることにより、一般式〔1c'〕で表される白金錯体、例えばクロロ（6-フェニル-2, 2'-ビビリジン）白金を得る。次いで、これに上記製造法1'''と同様にして前記一般式〔4〕で表されるグリニャール試薬を反応させれば、一般式〔1'''〕で表される本発明の白金錯体、例えば〔6-フェニル-2, 2'-ビビリジナト（C, N, N）〕フェニル白金（II）を得ることができる。これらの反応も、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが好ましい。

製造法 3'''

前記一般式〔2b〕で表される白金ジエン錯体、例えばジクロロ（1, 5-シクロオクタジエン）白金に、前記一般式〔4〕で表されるグリニャール試薬、例えばフェニルマグネシウムブロミドを反応温度0～100℃、好ましくは20～80℃で30分～4時間、好ましくは1～3時間反応させて、クロロ（アリール）（1, 5-シクロオクタジエン）白金を得、次いで、この得られた化合物を、前記一般式〔3〕で表される化合物、例えば、6-フェニル-2, 2'-ビビリジンと反応温度30～200℃、好ましくは80℃～110℃で2時間～5日間、好ましくは18時間～3日間攪拌反応させることにより、一般式〔1'''〕で表される本発明の白金錯体を製造することが出来る。これらの反応も、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが好ましい。

なお、前記一般式〔2b〕で表される白金ジエン錯体は、例えば、テトラクロロ白金酸カリウムのような白金化合物と例えば、1, 5-ヘキサジエンや1, 5-シクロオクタジエンのようなジエン類とを例えば酢酸、2-エトキシエタノール、アセトニトリル等の溶媒中、反応温度50℃～140℃で、15分～3時間、加熱攪拌することにより容易に得ることが出来る。

ここで用いられる原料の白金化合物としては、テトラクロロ白金酸カリウムの他に、テトラブロモ白金酸カリウム、テトラクロロ白金酸ナトリウム等も挙げられ、また、これらの水和物を用いても良い。また、反応溶剤としては酢酸、2-エトキシエタノール、アセトニトリル等が用いられるが、これらの溶剤に水を加えて含水溶媒として反応させてもよい。

本発明の白金錯体及び上記本発明の製造法により得られる白金錯体は、例えば、

発光素子の発光材料、特に燐光発光材料として、また、電荷輸送材料等として効果的に使用することができる。なお、代表的な発光素子としては有機EL素子を挙げることが出来る。

以下、本発明の白金錯体及び本発明の製造法により得られる白金錯体（以下、単に、本発明に係る白金錯体という。）を発光素子として用いた例について、説明する。

本発明に係る発光素子は、本発明に係る白金錯体を利用する発光素子であればシステム、駆動方法、利用形態など特に問わないが、本発明に係る白金錯体からの発光を利用するもの、または本発明に係る白金錯体を電荷輸送材料として利用するのが好ましい。代表的な発光素子としては有機EL素子を挙げることが出来る。

本発明に係る白金錯体を含有する発光素子は、該白金錯体の少なくとも一種を含有していればよく、一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層に該白金錯体の少なくとも一種を含有する。前記白金錯体は、少なくとも一種を含有していればよく、二種以上適宜組み合わせる含有させてもよい。

本発明に係る白金錯体を含有する発光素子の有機層（有機化合物層）の形成方法は、特に限定されないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

本発明に係る白金錯体を含有する発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層の他、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有しても良く、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えた物であっても良い。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることが出来る。

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（以下、ITOと略

す。)等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性などの点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm~5μmの範囲が好ましく、より好ましくは50nm~1μmであり、更に好ましくは100nm~500nmである。

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、たとえばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾルーゲル法など)、ITO分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げ、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いる事ができ、具体例としてはリチウム、ナトリウム、カリウムといったアルカリ金属およびその弗化物、マグネシウム、カルシウムといったアルカリ土類金属及びその弗化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはこれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはこれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下

の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム－アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム－銀合金またはそれらの混合金属等である。

陰極は、上記化合物及び混合物を含む積層構造をとることも出来る。陰極の膜厚は材料により適時選択可能であるが、通常 $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であり、更に好ましくは $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ である。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等の方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することも出来る。更に、複数の金属を同時に蒸着して合金で極を形成することも可能であり、またあらかじめ調製した合金を蒸着させても良い。陰極及び陽極のシート抵抗は低い方が好ましい。

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から電子を注入することが出来る機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することが出来るものであれば何でも良い。発光層の中には発光効率の高い蛍光材料及びリン光材料をドーピングすることができる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体、本発明に係る白金錯体等が挙げられる。上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常 $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であり、更に好ましくは $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。発光層の作製方法は、特に限定されるものではないが、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸

着法、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法、LB法等の方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能の何れかを有しているものであれば良い。具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリジン系化合物、ボルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、本発明に係る白金錯体等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲が好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。正孔注入層、正孔輸送層の作製方法は、真空蒸着法やLB法、前記の正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法等の方法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することが出来、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送

する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能の何れかを有しているものであれば良い。陽極から注入された正孔を障壁する機能を有する正孔ブロッキング層のイオン化ポテンシャルは、発光層のイオン化ポテンシャルよりも大きいものを選択する。

具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、多環系化合物、バソクプロイン等のヘテロ多環系化合物、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、アントラキノンジメタン誘導体、アントロン誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、本発明に係る白金錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲が好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記の正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法等の方法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することが出来、樹脂成分としては正孔注入層及び正孔輸送層の場合に例示したものが適用できる。

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであれば良い。具体例としては、インジウム、錫、鉛、金、銀、銅、アルミニウム、チタン、ニッケル等の金属、酸化マグネシウム、酸化珪素、三酸化二アルミニウム、酸化ゲルマニウム、酸化ニッケル、酸化カルシウム、酸化バリウム、三酸化二鉄、三酸化ニイッテルビウム、酸化チタンなどの金属酸化物、弗化マグネシウム、弗化リチウム、弗化アルミニウム、弗化カルシウムの金属弗化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタ

クリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも一種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率 1 % 以上の吸水性物質、吸水率 0.1 % 以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE (分子線エビタキシ) 法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法 (高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマ CVD 法、レーザー CVD 法、熱 CVD 法、ガスソース CVD 法、コーティング法を適用できる。

実施例

以下に、参考例、実施例、比較例及び使用例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例等において、物性の測定に用いた装置は以下の通りである。

1) ^1H -NMR スペクトル: GEMINI 2000 型装置 (バリアン社製)

又は DRX-500 型装置 (ブルカー社製)

内部標準物質: テトラメチルシラン

2) 有機元素分析: CHN コーダー MT-5 型装置 (柳本社製)

3) 吸収スペクトル解析: V-550 (JASCO 製)

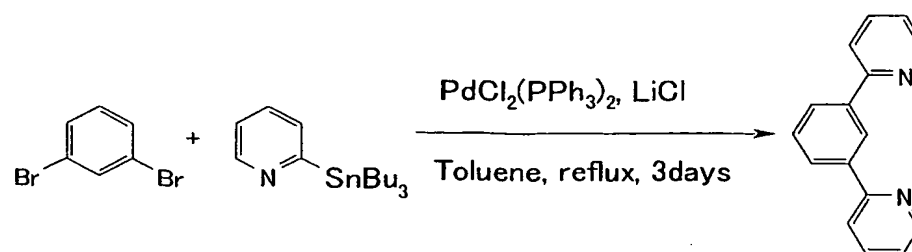
4) 発光スペクトル解析: F-4500 (日立製)

また、文中に特に記載のない場合は、生成物の純度は 100 % である。

参考例 1 1,3-ジ(2-ピリジル)ベンゼンの製造

オーガノメタリックス、第 18 巻、第 3337-3341 頁 (1999 年)

(Organometallics 1999, 18, P3337-3341) の記載に従い、下記の反応式に従って製造した。



1, 3-ジブロモベンゼン 2.5 g と (2-ピリジル) トリブチルスタナン 7.9 g、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム 0.60 g、塩化リチウム 0.45 g にトルエン 25 ml を混合し 3 日間、還流撹拌した。室温に冷却した後水洗を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し無色液体として標記の目的化合物を 1.4 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.22–7.29 (m, 2H), 7.59 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.73–7.87 (m, 4H), 8.07 (dd, $J=1.8\text{ Hz}$, 7.8 Hz , 2H), 8.61–8.76 (m, 3H)。

参考例 2 1-フルオロ-3, 5-ジ(2-ピリジル)ベンゼンの製造

参考例 1 と同様の方法により、1-フルオロ-3, 5-ジブロモベンゼン 1.4 g と (2-ピリジル) トリブチルスタナン 5.0 g、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム 0.38 g、塩化リチウム 0.28 g にトルエン 14 ml を混合し 3 日間、還流撹拌した。室温に冷却した後水洗を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し白色固体として標記の目的化合物を 1.2 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.22–7.32 (m, 2H), 7.77–7.83 (m, 4H), 8.44 (t, $J=1.4\text{ Hz}$, 1H), 8.73 (dt, $J=4.8\text{ Hz}$, 1.6 Hz , 2H)。

参考例 3 1-メトキシ-2, 4-ジ(2-ピリジル)ベンゼンの製造

参考例 1 と同様の方法により、2, 4-ジブロモアニソール 5.0 g と (2-

ピリジル) トリブチルスタナン 6.9 g、ビス(トリフェニルホスフィン) ジクロロパラジウム 1.0 g、塩化リチウム 0.8 g にトルエン 50 ml を混合し 3 日間、還流攪拌した。室温に冷却した後水洗を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し無色液体として標記の目的化合物を 2.9 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 3.92 (s, 3H), 7.09–7.27 (m, 3H), 7.67–7.87 (m, 4H), 8.11 (dd, $J=2.6$ Hz, 8.6 Hz, 1H), 8.37 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 8.64–8.74 (m, 2H)。

実施例 1 白金錯体 (1'-1) の製造

参考例 1 で製造した 1, 3-ジ(2-ピリジル) ベンゼン 0.28 g、及びテトラクロロ白金酸カリウム 0.5 g を酢酸 10 ml に混合し、80 °C で 3 日間、攪拌した。室温に冷却した後、沈殿した固体を濾別し乾燥させて黄色固体として白金錯体 (1'-1) の 2 水和物を 0.44 g 得た。

元素分析: 計算値 (C, 38.60; H, 3.04; N, 5.63)。

実測値 (C, 38.27; H, 2.94; N, 5.50)。

得られた化合物 (1'-1) の二水和物 0.20 g、及びエチルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液 (2.00 M) 1.3 ml をテトラヒドロフラン 10 ml 中で混合し、二時間室温にて攪拌した。反応溶液を塩化メチレンで抽出した後、中性シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール=1/0~20/1) を行うことにより黄色固体として目的の化合物 (1'-1) を 0.10 g 得た。

元素分析: 計算値 (C, 41.61; H, 2.40; N, 6.07)。

実測値 (C, 41.58; H, 2.35; N, 5.94)。

実施例 2 白金錯体 (1'-2) の製造

実施例 1 の前半部分で得られた白金錯体 (1'-1) の二水和物 0.87 g、及びフェニルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液 (1.04 M) 9 ml をテトラヒドロフラン 22 ml 中で混合し、3 時間、加熱還流した。室温に冷

却した後反応溶液を塩化メチレンで抽出し、中性シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン／メタノール＝１／０～２０／１）を行うことにより黄色固体として目的の白金錯体（１'－２）を０．２６ｇ得た。

$^1\text{H-NMR}$ （ $\text{DMSO}-d_6$ ）： δ ７．３２（ t ， $J=7.7\text{ Hz}$ ，１ H ），
７．５２－７．５５（ m ，２ H ），７．７６（ d ， $J=7.7\text{ Hz}$ ，２ H ），
８．１０－８．１２（ m ，２ H ），８．１９（ dt ， $J=1.6\text{ Hz}$ ， 7.9 Hz ，
２ H ），９．２７－９．４０（ m ，２ H ）。

元素分析： 計算値（ C ，３７．９６； H ，２．１９； N ，５．５３％）。

実測値（ C ，３７．８９； H ，２．１３； N ，５．１３％）。

本化合物の溶液蛍光スペクトルを測定したところ、蛍光の $\lambda_{\text{max}}=491.4\text{ nm}$ ， 523.6 nm （ CH_2Cl_2 ）であった。

実施例３ 白金錯体（１'－３）の製造

ヨードベンゼン１．１ｇのテトラヒドロフラン溶液２０ ml を、マグネシウム
０．１３ｇに滴下し、フェニルマグネシウムヨードを製造した。反応溶液に実
施例１の前半部分で得られた白金錯体（１'－１）の二水和物０．４４ｇを添加し、
３時間、還流攪拌した。室温に冷却した後反応溶液を塩化メチレンで抽出し、
中性シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン／メタノール＝１／０
～２０／１）を行うことにより黄色固体として目的の白金錯体（１'－３）を
０．１０ｇ得た。

$^1\text{H-NMR}$ （ $\text{DMSO}-d_6$ ）： δ ７．３６（ t ， $J=7.7\text{ Hz}$ ，１ H ），
７．４９－７．５２（ m ，２ H ），７．７７（ d ， $J=7.7\text{ Hz}$ ，２ H ），
８．１０－８．１３（ m ，２ H ），８．１７（ dt ， $J=1.6\text{ Hz}$ ， 7.5 Hz ，
２ H ），９．６１－９．７１（ m ，２ H ）。

元素分析： 計算値（ C ，３４．７３； H ，２．００； N ，５．０６％）。

実測値（ C ，３４．７０； H ，２．２５； N ，４．９６％）。

実施例４ 白金錯体（１'－５）の製造

参考例２で製造した１－フルオロ－３，５－ジ（２－ピリジル）ベンゼン０．

4.1 g、及びテトラクロロ白金酸カリウム 0.68 g を酢酸 14 ml 中で混合し、90 °C で 3 日間、攪拌した。室温に冷却した後、沈殿した固体を濾別し乾燥させて黄色固体を 0.56 g を得た。

得られた黄色固体 0.40 g と、フェニルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液 (1.04 M) 2.4 ml とをテトラヒドロフラン 8 ml 中で混合し、3 時間、攪拌した。反応溶液を塩化メチレンで抽出し、中性シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール = 1/0 ~ 20/1) を行うことにより黄色固体として目的の白金錯体 (1'-5) を 0.11 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : δ 7.56-7.59 (m, 2H), 7.77 (d, $J = 10.3$ Hz, 2H), 8.15-8.24 (m, 4H), 9.27-9.43 (m, 2H)。

実施例 5 白金錯体 (1b''-1) ((6-フェニル-2, 2'-ビビリジナト-C, N, N) 塩化白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに [(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジェニル] 二塩化白金 (II) (500 mg、1.44 mmol、1.0 当量) と 6-フェニル-2, 2'-ビビリジル (400 mg、1.72 mmol、1.2 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (10 mL) を加えて加熱し、還流下で 1 時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた赤橙色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/メタノール = 20/1) で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体 (1b''-1) を橙色の粉末として 648 mg 得た。収率 97.4 %。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、 CD_2Cl_2) : δ 7.10 (dt, $J = 1.4$, 7.5 Hz, 1H), 7.16-7.24 (m, 1H), 7.38 (dd, $J = 1.4$, 7.5 Hz, 1H), 7.50-7.65 (m, 3H), 7.68 (ddd, $J = 1.3$ Hz, 5.3, 7.9 Hz, 1H), 7.88 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.94 (dt, $J = 7.9$, 0.9 Hz, 1H), 8.09 (dt, $J = 1.6$, 7.9 Hz, 1H), 9.04-9.09 (m, 1H)。

励起波長：330.0 nm、蛍光発光波長：559.4 nm。

実施例6 白金錯体(1b''-5)((6,6'-ジフェニル-2,2'-ビビリジナト-C,N,N)塩化白金(II))の製造

シュレンクフラスコに[(1,2,5,6-η⁴)-1,5-ヘキサジェニル]二塩化白金(II)(500 mg、1.44 mmol、1.0当量)と6,6'-ジフェニル-2,2'-ビビリジル(534 mg、1.72 mmol、1.2当量)を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール(25 mL)を加えて加熱し、還流下で4時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた赤褐色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：ジクロロメタン)で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体(1b''-5)を橙色の粉末として597 mg得た。収率77.1%。

¹H-NMR(500 MHz、CD₂Cl₂): δ 7.07(dt, J=1.3, 7.5 Hz, 1H), 7.14(dt, J=1.5, 7.5 Hz, 1H), 7.38(dd, J=1.5, 7.5 Hz, 1H), 7.46-7.55(m, 3H), 7.56-7.64(m, 2H), 7.68-7.74(m, 3H), 7.75(dd, J=1.3, 7.9 Hz, 1H), 7.95(t, J=8.1 Hz, 1H), 8.00(dd, J=1.3, 7.9 Hz, 1H), 8.09(t, J=7.9 Hz, 1H)。

実施例7 白金錯体(1b''-9)((2,9-ジフェニル-1,10-フェナンスロリナト-C,N,N)塩化白金(II))の製造

シュレンクフラスコに[(1,2,5,6-η⁴)-1,5-ヘキサジェニル]二塩化白金(II)(500 mg、1.44 mmol、1.0当量)と2,9-ジフェニル-1,10-フェナンスロリン(574 mg、1.72 mmol、1.2当量)を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール(10 mL)を加えて加熱し、還流下で3時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた赤橙色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：ジクロロメタン/メタノール=100/1)で精製し、次いでヘキサン/ジクロロ

メタンから再結晶して、白金錯体 (1 b''-9) を赤橙色の粉末として 706 mg 得た。収率 87.2%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ 7.11 (dt, $J=1.3$, 7.4 Hz, 1H), 7.16-7.24 (m, 1H), 7.49-7.58 (m, 4H), 7.63-7.77 (m, 1H), 7.80-7.91 (m, 5H), 7.96 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.42 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 8.50 (d, $J=8.5$ Hz, 1H)。

実施例 8 白金錯体 (1 b''-15) ((2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N) 塩化白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに [(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジエニル] 二塩化白金 (II) (500 mg、1.44 mmol、1.0 当量) と 2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリン (837 mg、1.72 mmol、1.2 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (25 mL) を加えて加熱し、還流下で 3 時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた赤橙色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/メタノール=100/1) で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体 (1 b''-15) を赤橙色の粉末として 988 mg 得た。収率 96.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ 7.10 (dt, $J=1.3$, 7.5 Hz, 1H), 7.20 (dt, $J=1.5$, 7.5 Hz, 1H), 7.50-7.80 (m, 15H), 7.83 (s, 1H), 7.85-7.92 (m, 4H), 7.95 (s, 1H)。

比較例 1 白金錯体 (1 b''-15) ((2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N) 塩化白金 (II)) の既知法 (J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, 1645-1651 に記載の方法) による製造

シュレンクフラスコに塩化白金 (II) 酸カリウム (78 mg、0.187 mmol、1.0 当量) 及び 2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナ

ンスロリン (100 mg、0.206 mmol、1.1 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで 2-エトキシエタノール (10 mL) 及び水 (5 mL) を加え、加熱した。内温が 80 °C に達した時点で、徐々に白金 (0) 由来と考えられる黒色の沈殿が生じた。この反応液を還流下で更に 3 時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。得られた黒色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/メタノール = 100/1) で精製し、次いでカラム分画の濃縮物をヘキサンで洗浄して、白金錯体 (1b''-15) を赤橙色の粉末として 13 mg 得た。純度 97.9%、収率 9.5%。¹H-NMR などの物性値は実施例 8 で得られた白金錯体 (1b''-15) と一致した。

比較例 2 白金錯体 (1b''-15) ((2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N) 塩化白金 (II)) の既知法 (J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, 443-449 等に記載の方法) による製造

比較例 1 において、2-エトキシエタノールの代わりにアセトニトリルを用いた以外は比較例 1 と同様にして反応を行ったが、目的の白金錯体 (1b''-15) は得られなかった。

実施例 8、比較例 1 及び比較例 2 の結果からも明らかなように、本発明の製造法が明らかに優れていることが判る。

実施例 9. 白金錯体 (1''-2) ((6-フェニル-2, 2'-ビビリジナト-C, N, N) 臭化白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに実施例 5 で得られた白金錯体 (1b''-1) ((6-フェニル-2, 2'-ビビリジナト-C, N, N) 塩化白金 (II)) (500 mg、1.08 mmol、1.0 当量) 及び臭化ナトリウム (811 mg、5.42 mmol、5.0 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (10 mL) を加えて加熱し、還流下で 3 時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/メタノール = 50/1) で精製して、白金錯体 (1''-2) を赤紫色の結晶として 447 mg 得た。収率 81.5%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ 7.09 (dt, $J=1.3$, 7.6 Hz, 1H), 7.15–7.21 (m, 1H), 7.38 (dd, $J=1.4$, 7.6 Hz, 1H), 7.54–7.64 (m, 2H), 7.66 (ddd, $J=1.3$, 5.3, 7.7 Hz, 1H), 7.75–7.96 (m, 3H), 8.09 (dt, $J=1.7$, 7.9 Hz, 1H), 9.22–9.28 (m, 1H)。

実施例 10 白金錯体 (1''–3) ((6-フェニル–2, 2'-ビビリジナト–C, N, N) ヨウ化白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに実施例 5 と同様の方法で得られた白金錯体 (1b''–1) ((6-フェニル–2, 2'-ビビリジナト–C, N, N) 白金 (II) クロライド) (522 mg、1.13 mmol、1.0 当量) 及びヨウ化ナトリウム (847 mg、5.65 mmol、5.0 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (10 mL) を加えて加熱し、還流下で 3 時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/メタノール = 50/1) で精製し、次いでジクロロメタン/ジエチルエーテルから再結晶して、白金錯体 (1''–3) を橙色の粉末として 561 mg 得た。収率 89.7%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ 7.05–7.14 (m, 2H), 7.38 (dd, $J=1.7$, 7.4 Hz, 1H), 7.55–7.65 (m, 3H), 7.94–8.00 (m, 2H), 8.06 (dt, $J=1.6$, 7.8 Hz, 1H), 8.14–8.25 (m, 1H), 9.54–9.60 (m, 1H)。

励起波長: 335.0 nm、蛍光発光波長: 561.4 nm。

実施例 11 白金錯体 (1''–3) ((6-フェニル–2, 2'-ビビリジナト–C, N, N) ヨウ化白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに [(1, 2, 5, 6- η^4)–1, 5-ヘキサジェニル] 二塩化白金 (II) (300 mg、0.862 mmol、1.0 当量)、6-フ

フェニル-2, 2'-ビピリジル (240 mg、1.034 mmol、1.2当量) 及びヨウ化ナトリウム (646 mg、4.310 mmol、5.0当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (6 mL) を加えて加熱し、還流下で3時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた茶色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/メタノール = 50/1) で精製し、次いでジクロロメタン/ジエチルエーテルから再結晶して、白金錯体 (1''-3) を橙色の粉末として434 mg得た。収率91.0%。¹H-NMRなどの物性値は実施例10で得られた白金錯体と一致した。

実施例12 白金錯体 (1''-3) ((6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N)ヨウ化白金(II))の逐次型ワンボット法による製造

シュレンクフラスコに[(1, 2, 5, 6-η⁴)-1, 5-ヘキサジエニル]二塩化白金(II) (300 mg、0.862 mmol、1.0当量) 及び6-フェニル-2, 2'-ビピリジル (240 mg、1.034 mmol、1.2当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (6 mL) を加えて加熱し、還流下で1時間攪拌反応させた後、ヨウ化ナトリウム (646 mg、4.310 mmol、5.0当量) を加え、更に同温度で2時間攪拌し、溶媒を減圧留去した。得られた橙色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/メタノール = 50/1) で精製し、次いでジクロロメタン/ジエチルエーテルから再結晶して、白金錯体 (1''-3) を橙色の粉末として468 mg得た。収率98.1%。¹H-NMRなどの物性値は実施例10で得られた白金錯体と一致した。

実施例10～12の結果から、2段階で行う本発明の製造法 (実施例10) によれば、所望の白金錯体を高収率で製造することが出来るが、白金ジエン錯体、化合物[3]及びハロゲン化剤の三者を混合、反応させる本発明の製造法 (実施例11) によれば、所望の白金錯体により高収率で得られることが判る。また、ワンボットで行う本発明の製造法 (実施例12) によれば、所望の白金錯体が更に高収率で得られることが判る。

実施例 13 白金錯体 (1''-7) ((6, 6'-ジフェニル-2, 2'-ビビリジナト-C, N, N) ヨウ化白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに実施例 6 で得られた白金錯体 (1b''-5) ((6, 6'-ジフェニル-2, 2'-ビビリジナト-C, N, N) 塩化白金 (II)) (300 mg、0.558 mmol、1.0 当量) 及びヨウ化ナトリウム (418 mg、2.790 mmol、5.0 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (15 mL) を加えて加熱し、還流下で 6 時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン) で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体 (1''-7) を橙色の粉末として 329 mg 得た。収率 93.7%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、 CD_2Cl_2) : δ 7.00–7.08 (m, 2 H), 7.37–7.42 (m, 1 H), 7.46–7.56 (m, 3 H), 7.60–7.67 (m, 1 H), 7.70–7.77 (m, 3 H), 7.78 (dd, $J=1.3$, 7.8 Hz, 1 H), 8.02 (dd, $J=1.3$, 7.9 Hz, 1 H), 8.04 (t, $J=7.9$ Hz, 1 H), 8.10 (t, $J=7.8$ Hz, 1 H), 8.17–8.34 (m, 1 H)。

実施例 14 白金錯体 (1''-10) ((2, 9-ジフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N) ヨウ化白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに実施例 7 で得られた白金錯体 (1b''-9) ((2, 9-ジフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N) 塩化白金 (II)) (300 mg、0.534 mmol、1.0 当量) 及びヨウ化ナトリウム (400 mg、2.670 mmol、5.0 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (15 mL) を加えて加熱し、還流下で 3 時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン) で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体 (1''-10) を赤橙色の粉末として 283 mg

得た。収率 81.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、 CD_2Cl_2) : δ 7.06–7.14 (m, 2 H), 7.50–7.62 (m, 4 H), 7.79–7.95 (m, 5 H), 7.98 (d, $J=8.4$ Hz, 1 H), 8.25–8.40 (m, 1 H), 8.51 (d, $J=8.4$ Hz, 1 H), 8.53 (d, $J=8.7$ Hz, 1 H)。

励起波長 : 324 nm、蛍光発光波長 : 587.4 nm。

実施例 15 白金錯体 (1''–15) ((2, 4, 7, 9–テトラフェニル–1, 10–フェナンスロリナト–C, N, N) ヨウ化白金 (II)) の製造

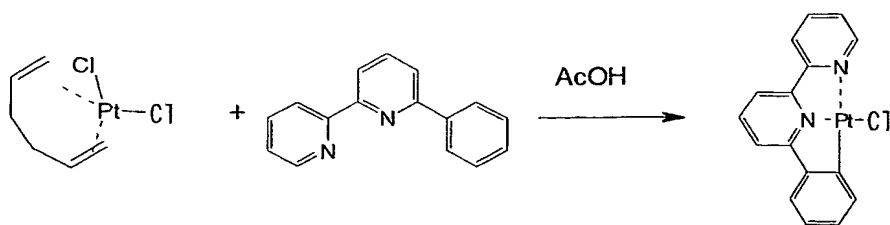
シュレンクフラスコに実施例 8 で得られた白金錯体 (1b''–15) ((2, 4, 7, 9–テトラフェニル–1, 10–フェナンスロリナト–C, N, N) 塩化白金 (II)) (500 mg、0.700 mmol、1.0 当量) 及びヨウ化ナトリウム (525 mg、3.500 mmol、5.0 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2–エトキシエタノール (25 mL) 加えて加熱し、還流下で 6 時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液 : ジクロロメタン) し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体 (1''–15) を朱色の粉末として 541 mg 得た。収率 95.9%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、 CD_2Cl_2) : δ 7.06–7.14 (m, 2 H), 7.52–7.67 (m, 14 H), 7.85–7.93 (m, 5 H), 7.97 (s, 1 H), 8.26–8.42 (m, 1 H)。

励起波長 : 325 nm、蛍光発光波長 : 614.2 nm。

実施例 16 白金錯体 (1'''–2) ([6–フェニル–2, 2'–ビビリジナト (C, N, N)] フェニル白金 (II)) の合成

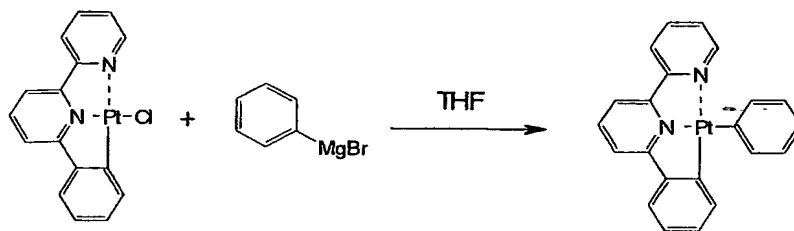
(1) [6–フェニル–2, 2'–ビビリジナト (C, N, N)] 塩化白金 (I) の合成



シュレンクフラスコに〔(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジェニル〕二塩化白金(II) (500 mg、1.44 mmol)と6-フェニル-2, 2'-ビピリジル (400 mg、1.72 mmol)を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (10 mL)を加えて加熱し、80℃で2時間反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた赤橙色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/メタノール=20/1)で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、目的物648 mgを橙色の粉末として得た。収率: 97.4%。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.10 (dt, $J=1.4, 7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.16-7.24 (m, 1H), 7.38 (dd, $J=1.4, 7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.50-7.65 (m, 3H), 7.68 (ddd, $J=1.3\text{ Hz}$, 5.3, 7.9 Hz, 1H), 7.88 (t, $J=8.0\text{ Hz}$, 1H), 7.94 (dt, $J=7.9, 0.9\text{ Hz}$, 1H), 8.09 (dt, $J=1.6, 7.9\text{ Hz}$, 1H), 9.04-9.09 (m, 1H) ppm。

(2) 白金錯体(1''''-2) ([6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト(C, N, N)]フェニル白金(II))の合成



シュレンクフラスコに上記(1)で合成した[6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト(C, N, N)]塩化白金(II) (400 mg)を仕込み、減圧下加熱

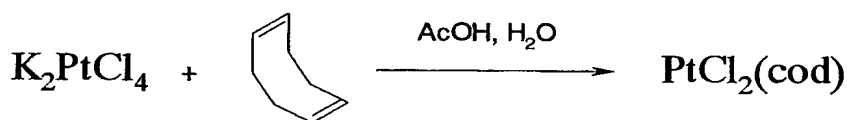
乾燥した後に窒素置換した。この中にテトラヒドロフラン 4 mL を加え、次いでフェニルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液 1.67 mL (1.04 mol/L、800 mmol) を 20℃ で滴下した。内容物は暗赤色の溶液となり、更に攪拌すると徐々に橙色の沈殿が生じた。この懸濁液を室温で 3 時間攪拌した後に溶媒を 40℃ 以下で減圧留去し、得られた赤色の残渣にジクロロメタン 25 mL を加え、10 mL の水で洗浄した。分液した有機層を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン) により精製した。カラムの分画を 40℃ 以下で濃縮し、ヘキサンを加えて晶析を行った。結晶を濾取し、減圧乾燥して、本発明の白金錯体 (1'''-2) 375 mg を橙色の粉末として得た。

収率: 85.9%。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ : 6.97–7.19 (m, 6H), 7.45–7.49 (m, 2H), 7.57–7.60 (m, 1H), 7.65 (dd, $J=0.5$, 8.2 Hz, 1H), 7.68 (dd, $J=0.5$, 7.9 Hz, 1H), 7.85 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.95 (dt, $J=8.2$, 0.9 Hz, 1H), 8.03 (dt, $J=1.6$, 7.8 Hz, 1H), 8.53–8.56 (m, 1H) ppm。

実施例 17 白金錯体 (1'''-1) ([6-フェニル-2-(2-ビリジル)ピリジン (N, N, C)]ペンタフルオロフェニル白金 (II)) の合成

(1) ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) 白金 (II) の合成

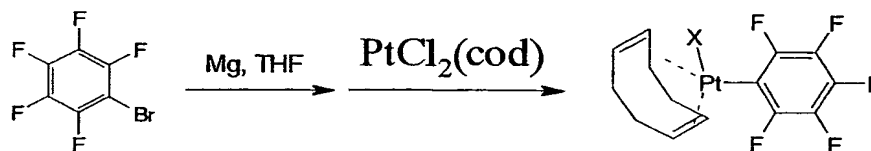


実験化学講座第 4 版 (丸善), 18 巻, 有機金属錯体, 4_1_3 頁を参考にして、テトラクロロ白金酸カリウム 1.0 g を 16 mL の蒸留水に溶解させ、これに 1, 5-シクロオクタジエン 1 mL 及び酢酸 24 mL を加えて 90℃ で 30 分間攪拌した。析出したクリーム色の固体を濾取し、水とメタノールで洗浄後、乾燥させて 0.72 g のクリーム色固体を得た。収率: 80.1%。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 2.47–2.51 (m, 8H), 5.2

3-5.52 (m, 4H) ppm.

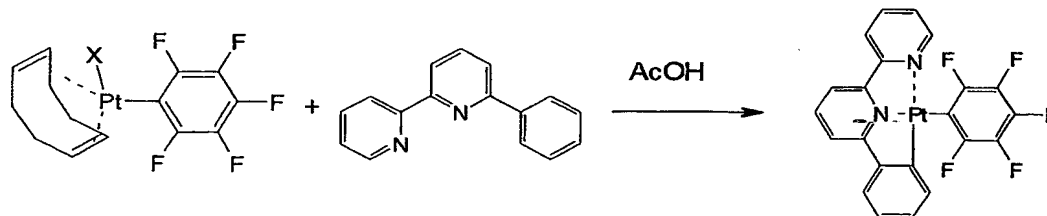
(2) ペンタフルオロフェニル (1, 5-シクロオクタジエン) 塩化白金 (II) の合成



ペンタフルオロブロモベンゼン 1.2 g のテトラヒドロフラン溶液 70 ml をマグネシウム 0.11 g に滴下し、ペンタフルオロフェニルマグネシウムブロミドを合成した。これに上記 (1) で得たジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) 白金 (II) を 0.7 g 添加し、20 °C で 2 時間攪拌した。得られた黄色溶液に水を加えて反応を終了させ、クロロホルム抽出を行った。減圧濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: トルエン/クロロホルム = 1/1) により精製し、目的物 0.784 g を白色固体として得た。収率: 82.8 %。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.28-2.45 (m, 4H), 2.61-2.72 (m, 4H), 4.87-5.01 (m, 2H), 5.87-5.96 (m, 2H) ppm.

(3) 白金錯体 (1'''-1) ([6-フェニル-2-(2-ピリジル)ピリジン (N, N, C)]ペンタフルオロフェニル白金 (II)) の合成



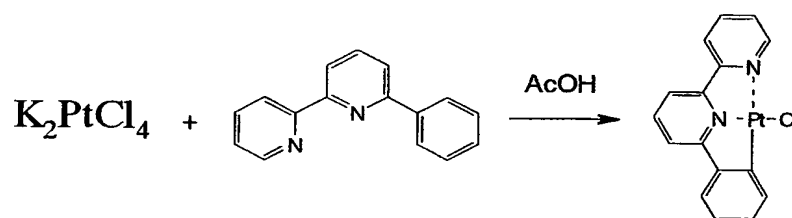
上記 (2) と同様にして合成したペンタフルオロフェニル (1, 5-シクロオクタジエン) 塩化白金 (II) 0.8 g、6-フェニル-2-(2-ピリジル)ピリジン 0.3 g 及び酢酸 20 mL を仕込み、80 °C にて 2 日間攪拌した。得られ

たオレンジ色の溶液を減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：トルエン／クロロホルム＝１／１）にて精製して本発明の白金錯体（１'''－１）０．４８５ｇをオレンジ色の固体として得た。収率：５１．７％。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : ６．６７－６．８０ (m, 1 H), ６．９７ (dt, $J=1.5, 7.4 \text{ Hz}$), ７．０３ (dt, $J=1.3, 7.3 \text{ Hz}$), ７．６５ (dd, $J=7.7, 1.4 \text{ Hz}$), ７．６８－７．７１ (m, 1 H), ８．０４ (d, $J=8.0 \text{ Hz}$, 1 H), ８．１８ (t, $J=8.0 \text{ Hz}$, 1 H), ８．２５ (dd, $J=8.0, 0.7 \text{ Hz}$), ８．３０－８．３３ (m, 2 H), ８．５２ (dd, $J=8.6, 1.1 \text{ Hz}$, 1 H) ppm。

実施例 １８ 白金錯体（１'''－２）（〔６－フェニル－２，２'－ビピリジナト（Ｃ，Ｎ，Ｎ）〕フェニル白金（II））の合成

（１）〔６－フェニル－２，２'－ビピリジナト（Ｃ，Ｎ，Ｎ）〕塩化白金（I）の合成

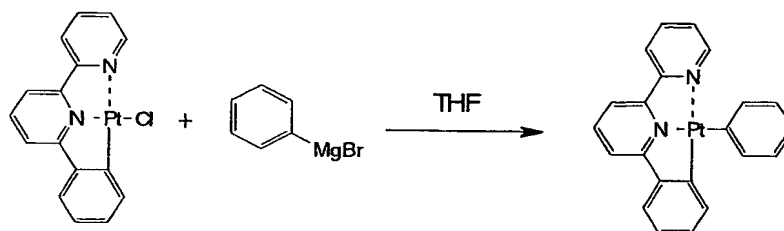


シュレンクフラスコにテトラクロロ白金酸カリウム（II）１．０ｇ及び６－フェニル－２，２'－ビピリジル０．５６ｇを仕込み、これに酢酸１０ｍｌを加えて加熱し、８０℃で、２日間反応させた。反応液を冷却し、得られた赤橙色の沈殿物を濾取し、水及びメタノールで洗浄後、乾燥して、目的物０．９５ｇを橙色の粉末として得た。収率：７１．４％。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ : ７．１０ (dt, $J=1.4, 7.5 \text{ Hz}$, 1 H), ７．１６－７．２４ (m, 1 H), ７．３８ (dd, $J=1.4, 7.5 \text{ Hz}$, 1 H), ７．５０－７．６５ (m, 3 H), ７．６８ (ddd, $J=1.3 \text{ Hz}, 5.3, 7.9 \text{ Hz}$, 1 H), ７．８８ (t, $J=8.0 \text{ Hz}$, 1 H), ７．９４ (dt, $J=7.9, 0.9 \text{ Hz}$, 1 H), ８．０９ (dt, $J=1.$

6, 7.9 Hz, 1H), 9.04–9.09 (m, 1H) ppm。

(2) 白金錯体 (1'''–2) [6–フェニル–2, 2'–ビビリジナト (C, N, N)] フェニル白金 (II)) の合成



シュレンクフラスコに上記 (1) で得られた [6–フェニル–2, 2'–ビビリジナト (C, N, N)] 塩化白金 (II) 0.4 g 及びテトラヒドロフラン 4 ml を加え、次いでフェニルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液 (1.04 mol/L) 1.7 ml を窒素雰囲気下にて滴下した。20℃で3時間攪拌後、溶媒を減圧留去し、得られた残渣をジクロロメタン抽出した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン) で精製して本発明の白金錯体 (1'''–1) 370 mg を橙色の粉末として得た。収率: 84.8%。

実施例 19 白金錯体 (1'''–12) ([6–(2–ナフチル)–2, 2'–ビビリジナト (N, N, C)] ペンタフルオロフェニル白金 (II)) の合成

(1) 6–(2–ナフチル)–2, 2'–ビビリジルの合成

文献 (Chem. Ber., 109, 3864–3868 (1976) 及び Tetrahedron Letter, 23, 5291–5294 (1982)) に記載の方法に準じて操作を行った。

内部を窒素置換したシュレンクフラスコに2–ブロモナフタレン 1.5 g 及びジエチルエーテル 30 ml を仕込み、–50℃においてn–ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.6 mol/L) 4.5 ml をゆっくりと添加した。温度を保ったまま1時間攪拌し、更に温度を20℃まで上げて1時間攪拌した。続いて、2, 2'–ビビリジン 0.94 g を加え、2時間攪拌した。溶液をジエチルエーテルで抽出して溶媒を溜去し、得られた油状物を過マンガン酸カリウム 220 mg のアセトン溶液 600 ml にて酸化した。溶液を濾過後減圧濃縮し、シリカゲルカ

ラムクロマトグラフィー（溶離液：トルエン／酢酸エチル＝１／１）により精製して目的物 ０．７ ｇ を白色粉末として得た。収率：４１．２％。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ : ７．３６－７．３９ (m, 1 H), ７．５２－７．５６ (m, 2 H), ７．８９－８．０２ (m, 6 H), ８．３５ (dd, $J = 9.6, 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), ８．４４ (dd, $J = 6.4, 2.1 \text{ Hz}$, 1 H), ８．６４ (t, $J = 0.9 \text{ Hz}$, 1 H), ８．６９－８．７２ (m, 2 H) ppm。

(２) 白金錯体 (1'''-12) ([6-(2-ナフチル)-2, 2'-ビリジナト (N, N, C)]ペンタフルオロフェニル白金 (II)) の合成

実施例 17 の (２) と同様にして合成したペンタフルオロフェニル (1, 5-シクロオクタジエン) 塩化白金 (II) ０．２３ ｇ 及び上記 (１) で得られた 6-(2-ナフチル)-2, 2'-ビビリジン ０．５９ ｇ に酢酸 ２０ ｍｌ を加え、８０℃で２日間攪拌した。得られたオレンジ色の溶液を減圧濃縮し、シリカゲルラムクロマトグラフィー（溶離液：トルエン／クロロホルム＝１／１）にて精製して本発明の白金錯体 (1'''-12) ０．０４ ｇ をオレンジ色の固体として得た。

収率：１３．５％。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : ７．１７ (s, 1 H), ７．２３－７．３１ (m, 2 H), ７．４３－７．４７ (m, 2 H), ７．６７－７．７０ (m, 1 H), ７．７４ (dd, $J = 7.9, 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), ７．８９ (dd, $J = 8.2, 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), ７．９５ (s, 1 H), ７．９７－８．０１ (m, 2 H), ８．０６ (dt, $J = 1.6, 8.0 \text{ Hz}$, 1 H), ８．３０－８．３６ (m, 1 H) ppm。

実施例 20 白金錯体 (1'''-13) ([2, 9-ジフェニルフェナントロリナト (N, N, C)]ペンタフルオロフェニル白金 (II)) の合成

実施例 17 の (２) と同様にして合成したペンタフルオロフェニル (1, 5-シクロオクタジエン) 塩化白金 (II) ０．２３ ｇ 及び 2, 9-ジフェニルフェナントロリン ０．５９ ｇ を仕込み、これに酢酸 ２０ ｍｌ を加え、８０℃で２日間攪

拌した。得られたオレンジ色の溶液を減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：トルエン／クロロホルム＝１／１）にて精製して本発明の白金錯体（１'-'-'-'－１２）０．０４ｇをオレンジ色の固体として得た。収率：１２．７％。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ : ６．７０－６．５３ (m, １H), ６．９６ (dt, $J=1.4, 7.4\text{ Hz}$, １H), ７．０２ (dt, $J=1.3, 7.3\text{ Hz}$, １H), ７．１６－７．２２ (m, ３H), ７．４５－７．４７ (m, ２H), ７．５７ (dd, $J=7.6, 1.6\text{ Hz}$, １H), ７．８０ (d, $J=8.4\text{ Hz}$, １H), ７．８９－７．９３ (m, ２H), ７．９７ (d, $J=8.9\text{ Hz}$, １H), ８．４５ (d, $J=8.7\text{ Hz}$, １H), ８．５１ (d, $J=8.4\text{ Hz}$, １H) ppm。

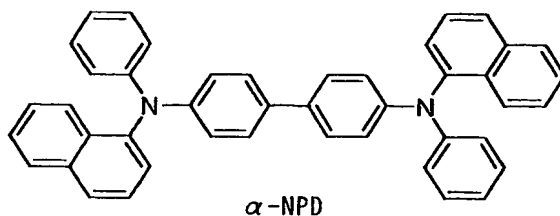
使用例１～３

第１図に示す構成の有機ＥＬ素子を作製した。

ガラス基板（g）上に、陽極（ITO）（f）と、正孔輸送層（e）と、ホスト材料とドープ材料からなる発光層（d）と、正孔ブロック層（c）と、電子輸送層（b）及び陰極（Al/LiF）（a）とが、ガラス基板（g）側から順に形成されて構成されており、陽極（f）と陰極（a）には、それぞれリード線が接続されて陽極（f）と陰極（a）との間に電圧を印加できるようになっている。

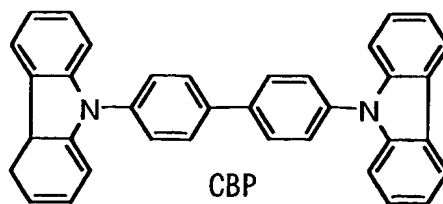
陽極（f）はITO膜であり、ガラス基板（g）に被着されている。

正孔輸送層（e）は、下記化合物（ α -NPD）



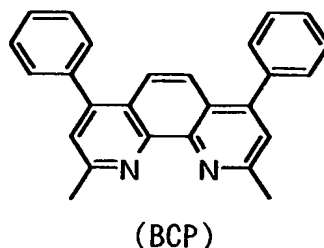
を用い真空蒸着法にて、陽極（f）上に４０nmの厚さで形成した。

ホスト材料とドープしたリン光発光材料を含む発光層（d）は、それぞれ下記化合物（CBP）、



及び実施例 2 で得られた化合物 (1'-2) (使用例 1)、又は実施例 5 で得られた化合物 (1b''-1) (使用例 2)、又は実施例 17 で得られた化合物 (1'''-1) (使用例 3) の両者を用い、同時に真空蒸着法 (ドーブ 3%) にて、正孔輸送層 (e) 上に 35 nm の厚さで形成した。

正孔ブロッキング層 (c) は、下記化合物 (BCP)



を用い、真空蒸着法にて、発光層 (d) に 40 nm の厚さで形成した。

電子輸送層 (b) は、Alq を真空蒸着法にて 35 nm の厚さで形成した。

陰極 (a) は、電子輸送層 (b) 側から順に、LiF を 0.5 nm、Al を 160 nm 形成した積層体により構成した。なお、この使用例 1 ~ 3 に係る有機 EL 素子の有機化合物層及び陰極の各層を真空蒸着するときの真空度は 8×10^{-5} Pa であった。

得られた有機 EL 素子の陽極 (f) 側にプラス、陰極 (a) 側にマイナスの電圧を印加したところ、

i) 化合物 (1'-2) を用いた場合には (使用例 1)、非常に低い電圧から安定な発光が確認された。また、わずか 5 V の印加電圧で 200 cd/m^2 という非常に高い輝度が達成され、素子の発光量子効率、輝度 100 cd/m^2 において 8.3% と高効率であった。更に、発光層 (d) に用いた化合物 (1'-2) に起因する緑色発光 (発光ピーク波長: 500 nm) が得られた。

また、ii) 化合物 (1b''-1) を用いた場合には (使用例 2)、非常に低い

電圧から安定な黄色発光が確認された。有機EL素子より得られた発光のスペクトルが、石英基板上に蒸着した白金錯体(1b''-1)とCBPからなる発光層(d)単独の薄膜の光励起発光スペクトルと一致したことから、有機EL素子からは、発光層(d)に用いた白金錯体(1b''-1)に起因する発光が得られたことが確認された。また、発光層(d)単独薄膜に対し、パルスレーザを照射し、発光強度の時間変化の解析を行った結果、発光種の励起状態の寿命が $2.8 \mu s$ と算出され、本発明に係る有機EL素子から観察される発光現象は燐光であることが明らかとなった。有機EL素子の発光の外部量子効率(素子に注入した電荷数に対する、素子外部に放射された光子数の比により算出される)は、輝度 100 cd/m^2 において 2.2% と高効率であった。

更に、iii)化合物(1'''-1)を用いた場合には(使用例3)、表3に示すように、素子の発光量子効率は、輝度 100 cd/m^2 において 3.2% と高効率であった。更に、発光層(d)に用いた化合物(1-1)に起因する黄色～橙色発光(発光ピーク波長： 554 nm)が得られた。

化合物(1'-2)を用いた使用例1で作製した有機EL素子特性をまとめたもの及び、化合物(1b''-1)を用いた使用例2で作製した有機EL素子特性をまとめたもの並びに、化合物(1'''-1)を用いた使用例3で作製した有機EL素子特性をまとめたものを表1にそれぞれ示す。

表 1

使用 例 番 号	素子構造				特性		
	正孔 輸送層	発光層	正孔 ブロック層	電子 輸送層	CIE色度点 @ 100 cd/m^2	外部量子効率 @ 100 cd/m^2 (%)	発光効率 @ 100 cd/m^2 (lm/W)
1	α -NPD	3% (1'-2):CBP	BCP	Alq ₃	0.26, 0.60	8.3	13
2	α -NPD	3% (1b''-1):CBP	BCP	Alq ₃	0.49, 0.50	2.2	2.5
3	α -NPD	3% (1'''-1):CBP	BCP	Alq ₃	0.48, 0.51	3.2	4.3

使用例 4 ～ 6

使用例 1 において化合物 (1'-2) の代わりに、実施例 1 で得られた化合物 (1'-1)、又は実施例 3 で得られた化合物 (1'-3) を用いた以外は使用例 1 と同様にして使用例 4 及び使用例 5 の素子を作製した。また、同様に化合物 (1'-3) を 6 % 用いて使用例 6 の素子を作製した。これらの EL 特性を評価した。

使用例 4 ～ 6 で作製した有機 EL 素子の特性をまとめて、次の表 2 に示す。

表 2

使用 例 番 号	素子構造				特性		
	正孔 輸送層	発光層	正孔 ブロック層	電子 輸送層	CIE色度点 @100cd/m ²	外部量子効率 @100cd/m ² (%)	発光効率 @100cd/m ² (lm/W)
4	α-NPD	3% (1'-1):CBP	BCP	Alq ₃	0.26, 0.60	6.6	11.1
5	α-NPD	3%(1'-3):CBP	BCP	Alq ₃	0.27, 0.60	5.8	6.1
6	α-NPD	6% (1'-3):CBP	BCP	Alq ₃	0.28, 0.60	5.9	6.3

使用例 7 ～ 11

使用例 2 と同様の素子構造を有し、発光層 (d) における白金錯体 (1b''-1) のドーブ量を 6 % とした使用例 7 の素子を作製した。また、使用例 2 と同様の素子構造を有し、発光層 (d) に実施例 10 で得られた白金錯体 (1''-3) を 3 % 及び 6 % ドーブした使用例 8 及び使用例 9 の素子を作製した。更に、使用例 2 と同様の素子構造を有し、発光層 (d) に実施例 14 で得られた白金錯体 (1''-10) を 3 % ドーブした使用例 10 の素子と、実施例 15 で得られた白金錯体 (1''-15) を 3 % ドーブした使用例 11 の素子を作製した。

これらの素子の特性を評価した。

使用例 7 ～ 11 で作製した有機 EL 素子の特性をまとめて、以下の表 3 に示す。

表 3

使用例番号	発光層	CIE色度点 @100cd/m ²	外部量子効率 @100cd/m ² (%)	発光効率 @100cd/m ²
7	6% (1b"-1): CBP	0.49, 0.50	2.1	2.5
8	3% (1"- 3): CBP	0.50, 0.49	4.3	6.8
9	6% (1"- 3): CBP	0.51, 0.49	4.4	6.8
10	3% (1"-10): CBP	0.64, 0.36	6.4	3.1
11	3% (1"-15): CBP	0.67, 0.33	4.1	1.0

以上の結果から明らかなように、本発明に係る白金錯体を使用した有機EL素子は、極めて優れた特性を示すことが判る。

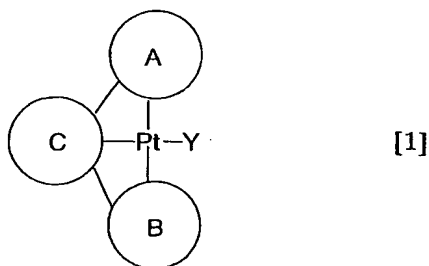
産業上の利用可能性

本発明に係る白金錯体は燐光発光材料として有用であり、種々の表示素子、特に高効率な有機EL素子の作製に適用が可能である。

また、本発明の製造法によれば、これら本発明に係る白金錯体を容易に且つ極めて高収率で製造することが出来る。

請 求 の 範 囲

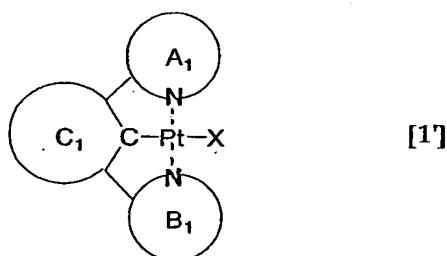
1. 下記一般式 [1]



[式中、環A、環B、環Cは、何れか2つは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい、窒素原子で白金原子に配位する含窒素芳香族複素環基を示し、残りは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、Yは、ハロゲン原子を示すか、或いは、直接又は酸素原子（-O-）若しくは硫黄原子（-S-）を介して結合している、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示す（但し、隣接する二つの環が含窒素芳香族複素環基の場合は、Yが塩素原子である場合を除き、隣接していない二つの環が含窒素芳香族複素環基の場合は、Yがハロゲン原子以外の基である場合を除く。）]。]

で表される白金錯体。

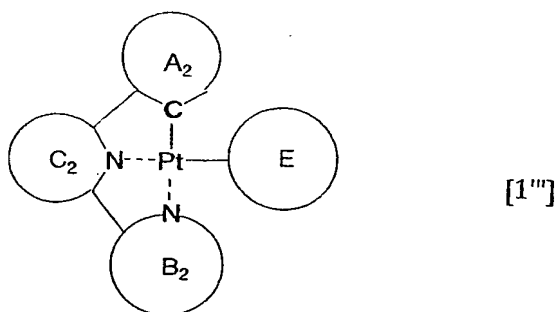
2. 下記一般式 [1']



(式中、環A₁及び環B₁は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環C₁は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示す。Xはハロゲン原子を示す。)

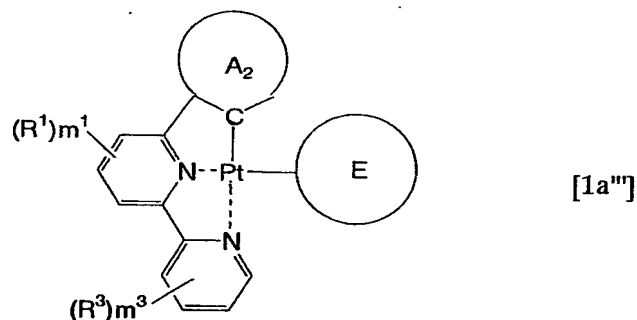
で表される請求の範囲第1項に記載の白金錯体。

7. 下記一般式 [1''']



(式中、環B₂及び環C₂は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環A₂及び環Eは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環A₂と環C₂、環C₂と環B₂、又は環A₂と環C₂と環B₂とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。また、環A₂、環B₂、環C₂又は／及び環Eが置換基を有する場合、該置換基が、金属を配位又は結合し得る置換基であれば、該置換基中の配位又は結合可能な原子で金属原子を配位又は結合していてもよい。) で表される請求の範囲第1項に記載の白金錯体。

8. 下記一般式 [1a''']

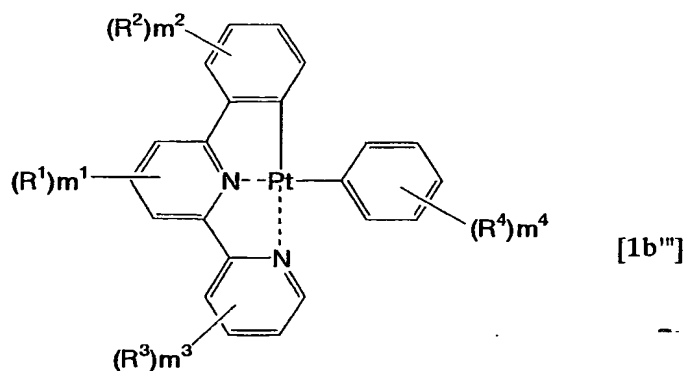


(式中、環A₂及び環Eは前記と同じ。R¹及びR³は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニ

ルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、置換シリル基又は重合性基を示す。また、 R^1 と R^3 とが一緒になって、それらが結合している2つのピリジン環と縮合環を形成していてもよく、 R^1 と環 A_2 、 R^1 と R^3 と環 A_2 とが一緒になって縮合環を形成していてもよい。 m^1 及び m^3 は、それぞれ置換基 R^1 及び R^3 の数を示し、 m^1 は0～3の整数を示し、 m^3 は0～4の整数を示す。また、 m^1 、 m^3 が2以上の整数の場合、複数の R^1 、複数の R^3 はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよく、また、複数の R^1 同士又は／及び複数の R^3 同士が一緒になってそれらが結合しているピリジン環と縮合環を形成していてもよい。更に、 R^1 、 R^3 、環 A_2 又は／及び環Eにおける置換基が、金属を配位し得る、又は金属と結合し得る置換基である場合には、該置換基中の配位可能な、又は結合可能な原子で金属原子を配位又は結合していてもよい。)

で表される請求の範囲第7項に記載の白金錯体。

9. 下記一般式 [1b''']

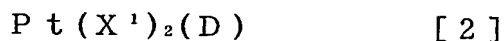


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリー

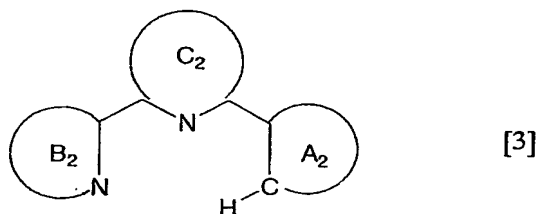
ルオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、置換シリル基又は重合性基を示す。また、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 、又は／及び R^1 と R^2 と R^3 とが一緒になって、それらが結合している2つのピリジン環、或いはピリジン環及びベンゼン環と縮合環を形成していてもよい。 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 は、それぞれ置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の数を示し、 m^1 は0～3の整数を、 m^2 及び m^3 は0～4の整数を、また、 m^4 は0～5の整数をそれぞれ示す。また、 m^1 、 m^2 、 m^3 、 m^4 が2以上の整数の場合、複数の R^1 、複数の R^2 、複数の R^3 及び複数の R^4 はそれぞれ互いに同じであっても異なっているもよく、また、 R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士又は／及び R^4 同士が一緒になって、それらが結合しているピリジン環又はベンゼン環と縮合環を形成していてもよい。更に、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は／及び R^4 が金属を配位し得る、又は金属と結合し得る置換基である場合には、該置換基中の配位可能な、又は結合可能な原子で金属原子を配位又は結合していてもよい。)

で表される請求の範囲第7項又は第8項に記載の白金錯体。

10. 一般式 [2]



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、 X^1 はフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。)で表される白金ジエン錯体と一般式 [3]

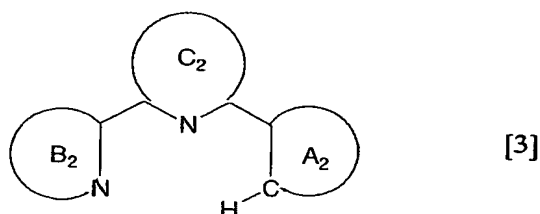


(式中、環 B₂ 及び環 C₂ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環 A₂ は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環 B₂ と環 C₂、環 C₂ と環 A₂、又は環 B₂ と環 C₂ と環 A₂ とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物とを反応させることを特徴とする、請求の範囲第 5 項に記載の白金錯体の製造法。

1 1. 一般式 [2 a]



(式中、D は非共役ジエン化合物を示す。) で表される白金ジエン錯体と一般式 [3]

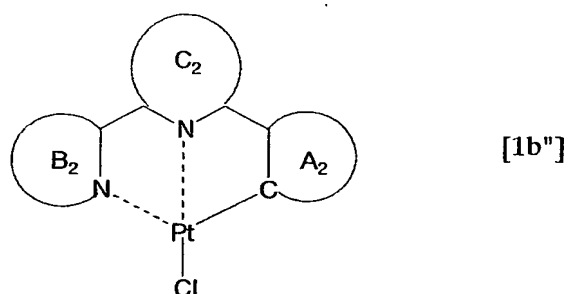


(式中、環 B₂ 及び環 C₂ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環 A₂ は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環 B₂ と環 C₂、環 C₂ と環 A₂、又は環 B₂ と環 C₂ と環 A₂ とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物、及び塩素以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする、請求の範囲第 5 項に記載の白金錯体の製造法。

1 2. 一般式 [2 a] で表される白金ジエン錯体を、先ず一般式 [3] で表される化合物と反応させ、次いで塩素以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤と反応させる請求の範囲第 1 1 項に記載の製造法。

1 3. 一般式 [2 a] で表される白金ジエン錯体と一般式 [3] で表される化合物との反応、及びその後のハロゲン化剤との反応をワンポットで行う、請求の範囲第 1 2 項に記載の製造法。

14. 一般式 [1b'']



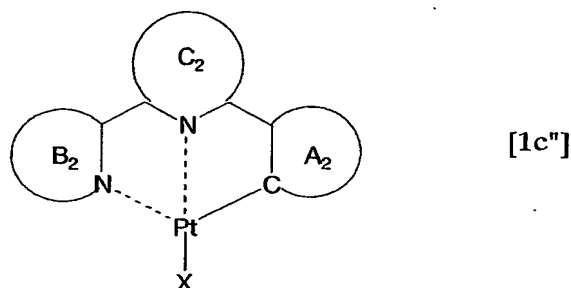
(式中、環 B_2 及び環 C_2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環 A_2 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環 B_2 と環 C_2 、環 C_2 と環 A_2 、又は環 B_2 と環 C_2 と環 A_2 とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される白金錯体と塩素以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする、請求の範囲第5項に記載の白金錯体の製造法。

15. 一般式 [2b]



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、Xはハロゲン原子を示す。)で表される白金ジエン錯体を白金源として用いることを特徴とする、三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有する白金錯体の製造法。

16. 三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有する白金錯体が、下記一般式 [1c'']



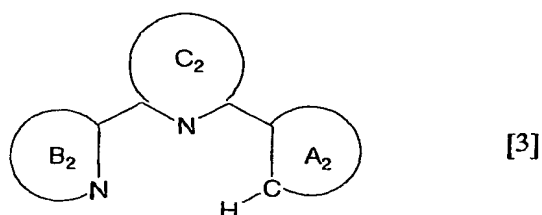
(式中、環 B_2 及び環 C_2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環 A_2 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置

換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環 B_2 と環 C_2 、環 C_2 と環 A_2 、又は環 B_2 と環 C_2 と環 A_2 とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Xはハロゲン原子を示す。)で表される白金錯体である請求の範囲第15項に記載の製造法。

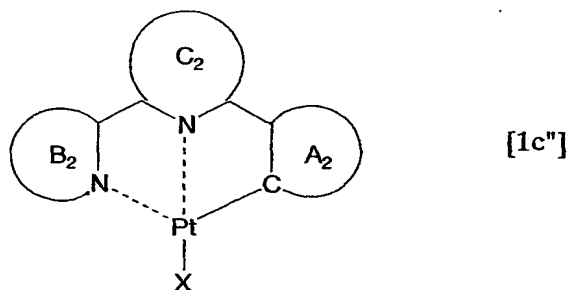
17. 一般式 [2b]



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、Xはハロゲン原子を示す。)で表される白金ジエン錯体と一般式 [3]



(式中、環 B_2 及び環 C_2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環 A_2 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環 B_2 と環 C_2 、環 C_2 と環 A_2 、又は環 B_2 と環 C_2 と環 A_2 とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、一般式 [1c'']

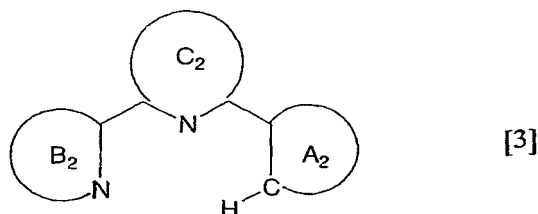


(式中、環 B_2 、環 C_2 、環 A_2 及びXは前記と同じ。)で表される白金錯体の製造法。

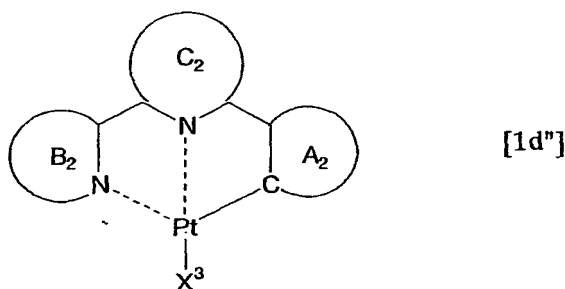
18. 一般式 [2b]



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、Xはハロゲン原子を示す。)で表される白金ジエン錯体と一般式[3]



(式中、環B₂及び環C₂は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環A₂は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環B₂と環C₂、環C₂と環A₂、又は環B₂と環C₂と環A₂とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される化合物、及びX以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤を反応させることを特徴とする、一般式[1d'']

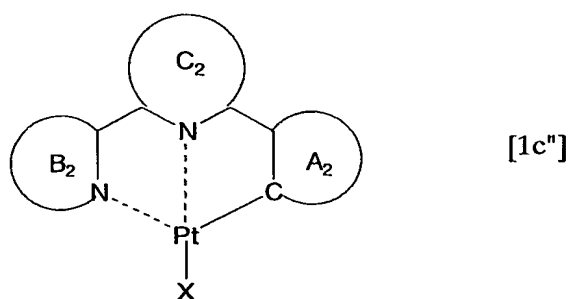


(式中、環B₂、環C₂及び環A₂は前記と同じ。X³はハロゲン原子を示す(但し、XとX³が同じ場合を除く)。)で表される白金錯体の製造法。

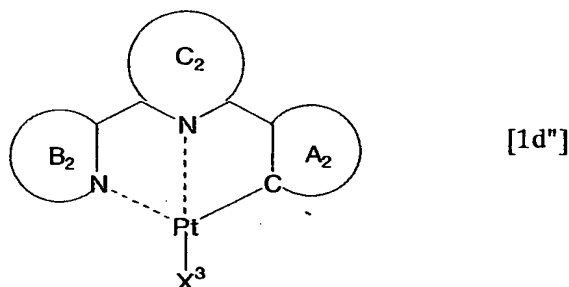
19. 一般式[2b]で表される白金ジエン錯体を、先ず一般式[3]で表される化合物と反応させ、次いでX以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤と反応させる、請求の範囲第18項に記載の製造法。

20. 一般式[2b]で表される白金ジエン錯体と一般式[3]で表される化合物との反応、及びその後のハロゲン化剤との反応をワンポットで行う、請求の範囲第19項に記載の製造法。

2 1 . 一般式 [1 c'']



(式中、環 B_2 及び環 C_2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環 A_2 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環 B_2 と環 C_2 、環 C_2 と環 A_2 、又は環 B_2 と環 C_2 と環 A_2 とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。X はハロゲン原子を示す。) で表される白金錯体と X 以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする一般式 [1 d'']

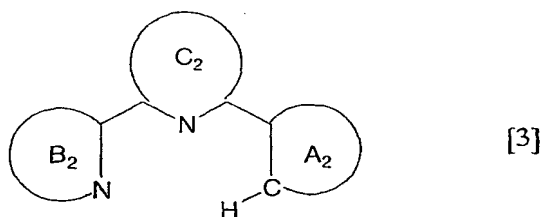


(式中、環 B_2 、環 C_2 及び環 A_2 は前記と同じ。X³ はハロゲン原子を示す (但し、X と X³ が同じ場合を除く) 。) で表される白金錯体の製造法。

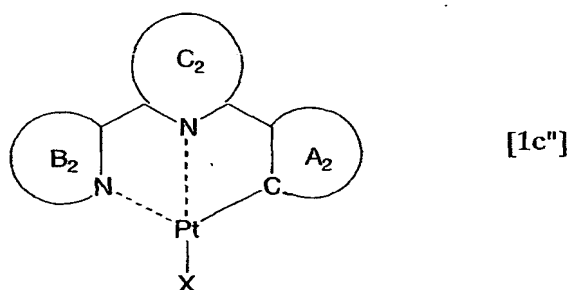
2 2 . 一般式 [2 b]



(式中、D は非共役ジエン化合物を示し、X はハロゲン原子を示す。) で表される白金ジエン錯体と、一般式 [3]



(式中、環 B_2 及び環 C_2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環 A_2 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環 B_2 と環 C_2 、環 C_2 と環 A_2 、又は環 B_2 と環 C_2 と環 A_2 とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される化合物とを反応させて、一般式[1c']



(式中、環 B_2 、環 C_2 、環 A_2 及び X は前記と同じ。)で表される白金錯体とし、次いでこれに、一般式[4]

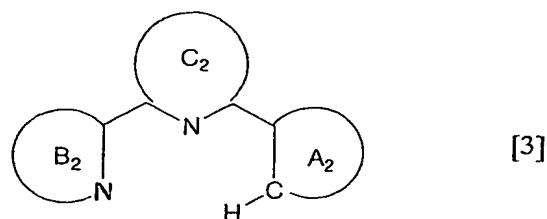


(式中、 E は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示す。)で表されるグリニャール試薬を作用させることを特徴とする、請求の範囲第7項に記載の白金錯体の製造法。

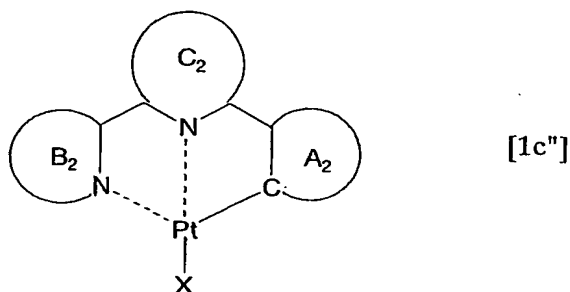
23. 一般式[5]



(式中、 M はアルカリ金属原子を示し、 X はハロゲン原子を示す。)で表される白金化合物と、一般式[3]



(式中、環 B_2 、環 C_2 及び環 A_2 は前記と同じ。) で表される化合物とを反応させて、一般式 [1c'']



(式中、環 B_2 、環 C_2 、環 A_2 及び X は前記と同じ。) で表される白金錯体とし、次いでこれに、一般式 [4]



(式中、E は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示す。) で表されるグリニャール試薬を作用させることを特徴とする、請求の範囲第7項に記載の白金錯体の製造法。

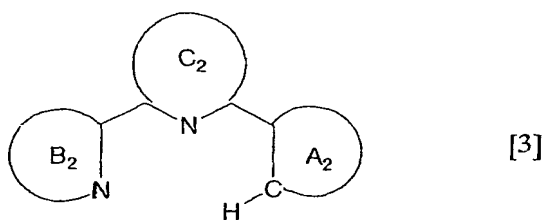
24. 一般式 [2b]



(式中、D は非共役ジエン化合物を示し、X はハロゲン原子を示す。) で表される白金ジエン錯体に、一般式 [4]

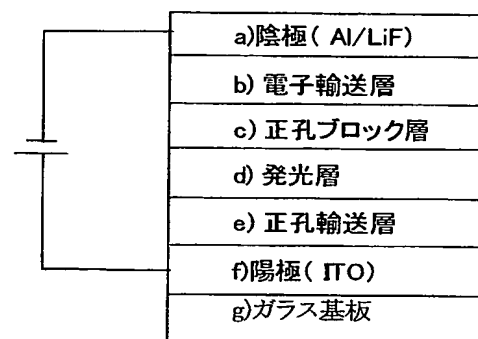


(式中、E は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示す。) で表されるグリニャール試薬を作用させ、次いでこれに一般式 [3]



(式中、環 B_2 及び環 C_2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を示し、環 A_2 は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を示し、環 B_2 と環 C_2 、環 C_2 と環 A_2 、又は環 B_2 と環 C_2 と環 A_2 とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される化合物を反応させることを特徴とする、請求の範囲第7項に記載の白金錯体の製造法。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D213/53, 213/06, 213/30, 213/26, 213/22, C09K11/06, H05B33/14//C07D409/14, 401/04, 401/14, 405/14, 413/14, 409/14, 413/04, 417/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D213/53, 213/06, 213/30, 213/26, 213/22, C09K11/06, H05B33/14//C07D409/14, 401/04, 401/14, 405/14, 413/14, 409/14, 413/04, 417/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Bardwell, D.A; Crossley, J.G.; Jeffery, J.C.; Orpen, A.G.; Psillakis, E.; Tilley, E.E.M; Ward, M.D., A study of crystal packing in a series of closely, related square-planar palladium(II) and platinum(II) complexes polyhedron, 1994, Vol.13, Issues 15-16, pages 2291 to 2300, full text; particularly, page 2291, abstract, lines 1 to 6; pages 2292, left column; preparations, Par. No. [0002]	5-6 1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 January, 2004 (05.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13317

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Yip, J.H.K.; Suwarno; Vittal, J.J., Syntheses and Electronic Spectroscopy of [PtL(L')][C104] Complexes (HL = 6-Phenyl-2, 2'-bipyridine; L' = Pyridine, 4-Aminopyridine, 2-Aminopyridine, and 2, 6-Diaminopyridine)., Inorganic Chemistry, 2000, Vol.39, No.16, pages 3537 to 3543; full text; particularly, page 3538, chart I; page 3538, left column, lines 10 to 14; page 3539, left column, syntheses of Metal Complexs 1 to 4	1,7-9 1-24
X A	Chan, C.; Lai, T.; Che, C.; Peng, S., Covalently linked donor-acceptor cyclometalated platinum(II) complexes., Structure and luminescent properties., Journal of the American Chemical Society, 1993, Vol.115, No.24, pages 11245 to 11253; full text; particularly, page 11246, 10th line from the bottom to 9th line from the bottom; page 11247, Synthesis of the Cyclometalated Platinum Complex	1,7-9 1-24
Y A	JP 2001-85166 A (NEC Corp.), 30 March, 2001 (30.03.01), Full text & DE 10045127 A	5-6 1-24
A	Cheung, T.; Cheung, K; Peng, S.; Che, C., Photo luminescent cyclometallated diplatinum(II,II) complexes: photophysical properties and crystal structures of [PtL(PPh3)]C104 and [Pt2L2(.mu.-dppm)][C104]2 (HL=6-phenyl-2,2'-bipyridine, dppm=Ph2PCH2PPh2), Journal of the chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry, 1996, No.8, pages 1645 to 1651; full text	1-24
E,A	JP 2002-363552 A (The University of Hong Kong), 18 December, 2002 (18.12.02), Full text & CN 1381545 A	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13317

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claim describes the following groups of inventions:

- (1) platinum complexes set forth in claim 1 wherein X is halogeno; platinum complexes set forth in claims 2-6, and processes for the preparation of platinum complexes as set forth in claims 16-21,
- (2) platinum complexes set forth in claims 7-9, and processes for the preparation of platinum complexes as set forth in claims 22-24, and
- (3) a process for the preparation of platinum complexes as set forth in claim 15.

The groups (1) to (3) of inventions have only one common matter of relating
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

< Concerning prior art search>

In the general formula [1] set forth in claim 1, all constituents are variable and actually include many choices. On the other hand, only a few of the complexes represented by the general formula are disclosed in the description within the meaning of PCT Article 5 and supported by the description within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, this international search has been carried out only about the following cases in the light of the disclosure of the description:

- (1) cases wherein A and B in the general formula are each a pyridine ring and C is a benzene ring or these rings are fused to form a ligand, and
- (2) cases wherein adjacent two of A, B, and C in the general formula are each a pyridine ring and the other is a benzene ring or these rings are fused to form a ligand.

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

to platinum complexes having tridentate ligands, but platinum complexes having tridentate ligands are publicly known as disclosed in Polyhedron, 1994, Vol. 13, Issues 15-16, pages 2291 to 2300. Therefore, this common matter is not a special technical feature common to the groups of inventions, so that the groups of inventions are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07D213/53, 213/06, 213/30, 213/26, 213/22,
C09K11/06, H05B33/14 // C07D409/14, 401/04,
401/14, 405/14, 413/14, 409/14, 413/04, 417/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07D213/53, 213/06, 213/30, 213/26, 213/22,
C09K11/06, H05B33/14 // C07D409/14, 401/04,
401/14, 405/14, 413/14, 409/14, 413/04, 417/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	Bardwell, D. A; Crossley, J. G.; Jeffery, J. C.; Orpen, A. G.; Psillakis, E.; Tilley, E. E. M; Ward, M. D. A study of crystal packing in a series of closely related square-planar palladium(II) and platinum(II) complexes Polyhedron, 1994, Volume 13, Issues 15-16, p. 2291-2300 全文献、特に、p. 2291のAbstract 第1-6行、およびp. 2292左欄 Preparationsの第2段落などを参照。	5-6, 1-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 01. 04

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 恵

4 P

9164

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	Yip, J. H. K. ; Suwarno; Vittal, J. J. Syntheses and Electronic Spectroscopy of [PtL(L')][ClO4] Com plexes (HL = 6-Phenyl-2,2'-bipyridine; L' = Pyridine, 4-Aminopyridine, 2-Aminopyridine, and 2,6-Diaminopyridine). Inorganic Chemistry, 2000, Vol. 39, No. 16, p. 3537-3543 全文献、特に、p. 3538のChart I、p. 3538左欄の第10-14行、p. 3539 左欄のSyntheses of Metal Complexs 1-4を参照。	1, 7-9 1-24
X A	Chan, C. ; Lai, T. ; Che, C. ; Peng, S. Covalently linked donor-acceptor cyclometalated platinum(II) complexes. Structure and luminescent properties. Journal of the American Chemical Society, 1993, Vol. 115, No. 24, p. 11245-11253 全文献、特に、p. 11246の下から第10-9行、p. 11247のSynthesis of the Cyclometalated Platinum Complexの項を参照。	1, 7-9 1-24
Y A	JP 2001-85166 A(日本電気株式会社) 2001. 03. 30 全文献を参照。 & DE 10045127 A	5-6 1-24
A	Cheung, T. ; Cheung, K. ; Peng, S. ; Che, C. Photoluminescent cyclometallated diplatinum(II,II) complexes : photophysical properties and crystal structures of [PtL(PPh3)]ClO4 and [Pt2L2(.mu.-dppm)][ClO4]2 (HL = 6-phenyl-2,2'-bipyridine, dppm = Ph2PCH2PPh2). Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry, 1996, No. 8, p. 1645-1651 全文献を参照。	1-24
EA	JP 2002-363552 A(ザ ユニヴァーシティ オブ ホンコン) 2002. 12. 18 全文献を参照。 & CN 1381545 A	1-24

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲には次の発明群が記載されている。

- (1) 請求の範囲1に記載された白金錯体のうち、Xがハロゲンであるもの、および請求の範囲2-6に記載された白金錯体、請求の範囲16-21に記載された白金錯体の製造法
- (2) 請求の範囲7-9に記載された白金錯体、請求の範囲22-24に記載された白金錯体の製造法
- (3) 請求の範囲15に記載された白金錯体の製造法

(続きあり)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(1)) (1998年7月)

<先行技術文献調査について>

請求の範囲1に記載の錯体の一般式[1]は、一般式の全てが可変であり、事実上、多数の選択肢を含んでいる。これに対し、PCT第5条の意味において明細書に開示され、また、PCT第6条の意味において明細書により裏付けられているのは、一般式で表されるもののごく一部にすぎない。

したがって、本国際調査報告においては、明細書の記載も参考にして、次の場合に限定して先行技術文献調査を行った。

(1) 一般式におけるAおよびBがピリジン環であり、かつCがベンゼン環であるものおよびこれらの環が縮合系を形成しているものを配位子とする場合

(2) 一般式におけるA、B、Cのうち、隣接する2つがピリジン環であり、かつ残りがベンゼン環であるものおよびこれらの環が縮合系を形成しているものを配位子とする場合

<第II欄の続き>

(1)～(3)の発明群は、三座配位子を有する白金錯体に関するという点でのみ共通するが、三座配位子を有する白金錯体は、Polyhedron, 1994, Volume 13, Issues 15-16, p. 2291-2300に記載されているように公知である。したがって、に関するという点は、これら発明群に共通する特別な技術的特徴とはなり得ず、これら発明群は、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとはいえない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)